UNIVERSITÉ DE STRASBOURG FACULTÉ DE PHARMACIE

ANNÉE 1937-1938 N° 184

MESURE

de la constante de dissociation de quelques sucres par la méthode des coefficients tampons

---

Thèse

présentée et soutenue publiquement le Janvier 1938
à la FACULTÉ DE PHARMACIE DE STRASBOURG
pour obtenir le grade de Docteur de l'Université
(Mention Pharmacie)

par

Guy ARNOUD
Pharmacien

Examinateurs de la Thèse :

MM. Ch. LAPP, Professeur, Président
A. SARTORY, Professeur
Y. VOLMAR, Professeur
} Juges

IMPRIMERIE Ch. ROCH, STRASBOURG
1938

UNIVERSITÉ DE STRASBOURG FACULTÉ DE PHARMACIE

ANNÉE 1937-1938 N° 184

MESURE

de la constante de dissociation de quelques sucres par la méthode des coefficients tampons

---

Thèse

présentée et soutenue publiquement le Janvier 1938
à la Faculté de Pharmacie de Strasbourg
pour obtenir le grade de Docteur de l'Université
(Mention Pharmacie)

par

Guy ARNOUD
Pharmacien

Examinateurs de la Thèse :

MM. Ch. LAPP, Professeur, Président
A. SARTORY, Professeur
Y. VOLMAR, Professeur
} Juges

IMPRIMERIE Ch. ROCH, STRASBOURG
1938

UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

FACULTÉ DE PHARMACIE

ADMINISTRATION

MM. A. SARTORY, *Doyen*, C. ✻, I. ✿, C. ❁
VOLMAR, *Assesseur*, ✿
CUVIER, *Secrétaire*, I. ✿

DOYEN HONORAIRE

M. Jadin, O. ✻, I. ✿, ❁

R.UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

PROFESSEURS

MM. A. SARTORY, C. ✻, I. ✿, C. ❁	Bactériologie
LAVIALLE, ✻, I. ✿, ❁	Botanique
VOLMAR, I. ✿	Chimie organique
GUILLAUME, ✻, ⁂, I. ✿, ❁	Pharmacie galénique
LAPP, I. ✿	Chimie analytique
CORDIER, chargé de cours ✿	Pharmacie chimique
R. SARTORY, chargé de cours ✿	Matière médicale

PROFESSEUR HONORAIRE

M. JADIN, O. ✻, I. ✿, ❁

COURS COMPLÉMENTAIRES

MM. A. SARTORY	Hygiène
LAVIALLE	Hydrologie
VOLMAR	Chimie minérale
GUILLAUME	Zoologie
LAPP	Physique
EISENMANN	Législation et Déontologie
CORDIER	Chimie biologique
R. SARTORY	Cryptogamie
DUQUENOIS	Toxicologie

CHEFS DE TRAVAUX PRATIQUES

MM. R. SARTORY	Bactériologie et Parasitologie
COLLARD, I. ✿, ⁂	Chimie pharmaceutique
BOHN, A. ✿	Histoire naturelle
DUQUENOIS	Chimie et Physique

A mon Président de Thèse

Monsieur le Professeur Ch. LAPP

Professeur de Chimie analytique et de Toxicologie

Hommage
de respectueuse reconnaissance

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548006_0052

A mes Juges

Monsieur le Professeur A. SARTORY

Doyen de la Faculté de Pharmacie de Strasbourg

Commandeur de la Légion d'Honneur

Monsieur le Professeur Y. VOLMAR

Hommage de profonde gratitude

A ma Mère

A mon Père

en témoignage de ma vive reconnaissance et de ma fidèle affection.

A mes Grands Parents

A tous mes Parents et Amis

INTRODUCTION.

Nous avons abordé l'étude de la dissociation des sucres sur le conseil de notre Maître M. le Professeur Ch. Lapp, qui nous a proposé ce sujet de thèse.

Depuis l'hypothèse d'Arrhenius, la notion de PH s'est développée d'une façon rapide et a permis à la physico-chimie l'étude féconde d'un grand nombre de phénomènes. C'est ainsi que plusieurs auteurs ont étudié l'influence du PH sur les propriétés optiques de nombreux corps. La notion de PH étant solidement établie a permis de rechercher la corrélation entre la quantité de base combinée à un corps et la basicité de ce corps en solution. C'est aux combinaisons calciques des sucres que nous nous sommes adressé pour ces deux sortes d'étude.

Nous avons divisé le présent travail en trois parties:

1° généralités sur les constantes de dissociation.

2° généralités sur les sucres au point de vue pouvoir rotatoire et chimique. Nous avons utilisé des mono, di et polysaccharides.

3° recherches personnelles sur la dissociation et conditions de reversibilité des combinaisons calciques des sucres. Mesures des constantes de dissociation des sucres choisis et conclusions.

Avant d'exposer les recherches que nous avons faites et les résultats auxquels nous sommes parvenu, nous tenons à remercier M. le Professeur Ch. Lapp de sa grande bienveillance et des conseils éclairés qu'il nous a fournis. Qu'il nous

soit permis de lui témoigner ici l'expression de notre vive reconnaissance.

C'est pour nous un agréable devoir d'adresser à tous ceux qui nous ont aidé, soit par l'enseignement qu'ils nous ont légué, soit par la collaboration qu'ils n'ont cessé de nous apporter, le témoignage de notre entier dévouement et de notre inaltérable gratitude.

Nos remerciements vont également à M. le Doyen A. Sartory, titulaire de la Chaire de Bactériologie, ainsi qu'à M. le Professeur Y. Volmar, titulaire de la Chaire de Chimie organique, pour l'honneur qu'ils ont bien voulu nous faire en acceptant de faire partie de notre Jury.

Notre gratitude va d'autre part à notre prédécesseur, M. Henny, pour le très aimable concours qu'il nous a apporté dans la réalisation de notre étude, ainsi qu'à M. B. Ritzenthaler qui nous a aidé pour le dessin des figures.

Enfin, avant de quitter la Faculté de Pharmacie, nous adressons à tous ceux qui furent nos Maîtres, l'expression de nos sentiments reconnaissants pour leurs enseignements féconds. C'est avec un profond regret que nous les quittons, ainsi que tous ceux qui furent nos Camarades.

PREMIERE PARTIE.

GENERALITES SUR LES METHODES DE MESURE DES CONSTANTES DE DISSOCIATION.

Avant d'aborder l'étude physique et chimique des sucres, nous allons passer en revue les principales méthodes employées par les auteurs pour mesurer les constantes de dissociation; on verra qu'en général elles ne sont pas applicables aux sucres. Dans la partie expérimentale nous nous étendrons plus longuement sur le procédé que nous avons employé pour l'étude des sucres.

1° *Méthode par mesure du coefficient de conductivité.*

L'eau pure ne conduit pas le courant électrique, mais si on l'additionne de certains corps solubles, elle peut alors, dans certains cas, laisser passer le courant. Les corps permettant à l'eau de devenir conductrice sont dits électrolytes. C'est Arrhenius qui a émis la célèbre hypothèse qui porte son nom et peut être énoncée ainsi:

«Une solution d'électrolyte contient spontanément, en l'absence de tout courant électrique, des fragments des molécules initiales chargés, équivalents à des particules entières, mais n'ayant pas les caractères chimiques apparents que nous leur connaissons lorsqu'ils sont déchargés» (1).

Puisque d'après Faraday ce sont ces fragments de molécules ou ions qui conduisent le courant il est logique d'étudier comment une solution d'un électrolyte va conduire le courant et d'en déduire les propriétés de ces ions. Il sera particulièrement intéressant de connaître comment ces ions laissent passer le courant c'est-à-dire, en ce qui concerne les solutions,

d'étudier leur conductance ou mieux leur conductivité c'est-à-dire l'inverse de la conductance. Pour cela on se sert du dispositif imaginé par KOHLRAUSH.

Nous avons utilisé en réalité le montage de M. HENNY (2) décrit en détail dans sa thèse. S'inspirant des études très approfondies des auteurs américains sur les conditions à réaliser pour que la mesure de la résistance liquide soit aussi correcte que possible, M. HENNY a établi un oscillateur à lampes fournissant un courant audible exactement sinusoidal. La fréquence est variable de 200 à environ 4000 vibrations par seconde. On a choisi dans ces limites quatre sons. Pour contrôler l'équilibre du pont alimenté avec ce courant oscillant de très faible intensité mais d'assez forte tension il est nécessaire d'intercaler un amplificateur entre l'écouteur téléphonique et le pont. Au moment de faire une mesure, on règle une capacité compensatrice de telle façon que le minimum de son soit aussi net que possible, c'est-à-dire qu'on pousse les mesures jusqu'à quatre chiffres significatifs. Ceci étant réalisé on peut sans toucher à l'équilibre du pont modifier la fréquence du courant qui l'alimente en utilisant un son plus aigu par exemple. Si dans ces conditions le minimum correspond au même équilibre du pont, c'est que le réglage de la capacité compensatrice était correct; sinon on reprend le réglage de cette capacité.

Avec ce dispositif on construit les courbes de conductivité et de conductivité moléculaire. L'étude de ces courbes permet les conclusions suivantes:

1° Dans les solutions très diluées la conductivité moléculaire est proportionnelle à la concentration, c'est-à-dire qu'à l'état très dilué toutes les molécules de la solution sont dissociées à l'état d'ions. Ainsi, en diluant une solution dans le rapport de 1 à 2 on diminue, dans le volume unité, le nombre des ions de moitié.

2° Dans les solutions assez concentrées toutes les molécules ne sont pas totalement dissociées. Il y a donc un mélange de molécules indissociées et d'ions et si nous diluons la solution le nombre des ions augmente aux dépens des

molécules indissociées. Nous tendons vers le premier cas envisagé, des solutions diluées.

Il résulte des deux lois précédentes que la quantité des ions libres dépend uniquement de la concentration. Le rapport entre les molécules dissociées en ions et le total des molécules mises en solution est appelé degré de dissociation. Soit α ce degré de dissociation, n le nombre de molécules totales, nous aurons αn molécules dissociées et $n-\alpha n = (1-\alpha)n$. molécules non dissociées.

Chacune des molécules dissociées peut donner plusieurs ions, ànions et cations. Soit γ le nombre d'ions donnés par la molécule dissociée. Le nombre d'ions libres sera de $\gamma\alpha n$. Prenons l'exemple de l'acide chlorhydrique HCl il donne Cl^- et H^+ c'est-à-dire 2 ions.

Soit l'acétate de cuivre $(CH^3COO)^2$ Cu, il donne trois ions: deux anions CH^3COO^- et un cation Cu^{++}. L'eau pure donne des ions H^- et OH^- en quantité égale. Les acides libèrent des ions H et les bases des ions OH. Il est intéressant de connaître de quelle façon se fait l'équilibre de ces ions. Oswald a montré qu'il suivait la loi des masses que nous énonçons brièvement ici. Soit (A) et (B) les concentrations moléculaires de deux constituants qui s'unissent pour former le corps (AB) dans une réaction réversible. Nous avons la relation suivante:

$$\frac{(A)\ (B)}{(AB)} = \text{constante}$$

Pour le cas des ions nous aurons donc:

$$AH \rightleftharpoons A^- + H^+$$

et en appliquant la loi d'action de masse:

$$\frac{(H^+)\ (A^-)}{(HA)} = K_{HA}\ (1)$$

K_{HA} est la constante de dissociation de l'acide et HA la concentration de l'acide non dissocié. En solution aqueuse pure on a $[H] = [A]$ soit

$$\frac{(H)^2}{(HA)} = \frac{(A)^2}{(HA)} = K_{HA} \qquad (H) = \sqrt{K_{HA}\ (HA)}\ (2)$$

Dans le cas des acides forts cette dernière équation n'est pas valable; elle ne l'est que pour les acides faibles ou moyens. Soit n la concentration moléculaire de l'électrolyte dans la solution et α son degré de dissociation et en supposant que la molécule ne donne que 2 ions nous aurons αn comme concentration de l'anion A^- et αn aussi pour le cation H^+. D'après ce que nous avons démontré plus haut les molécules indissociées seront représentées par la formule:

$$n - \alpha n = (1 - \alpha) n$$

Etablissons alors la loi d'Oswald nous avons:

$$\frac{(A^-)\ (H^+)}{(AH)} = \frac{\alpha n \ \alpha n}{(1-\alpha)n} = \frac{\alpha^2 n}{1-\alpha} = K^{HA} \quad (3)$$

K représente la constante de dissociation de l'électrolyte envisagé; il est indépendant de la concentration de cet électrolyte. Si K est grand le corps se dissocie facilement et il y a beaucoup d'ions par rapports aux molécules indissociées. Si K est petit le corps se dissocie mal et il y a peu d'ions par rapport aux molécules indissociées.

Si l'on calcule le degré de dissociation α d'un acide avec la formule:

$$\frac{(A^-)\ (H^+)}{(AH)} = K_{HA}$$

on trouve que αc (qui n'est autre que la concentration des ions H) est, en général, très petit vis-à-vis de la concentration globale de l'acide.

Il est donc permis de négliger ce terme et de remplacer $[HA]$ par la concentration totale c de l'acide. On a la formule approchée:

$$(H) = \sqrt{K_{HA} \times c} \qquad (4)$$

Cette dernière formule ne joue que lorsque K_{HA} est petit et la dilution pas trop grande. C'est ce qu'a démontré l'expérience. Ainsi 1% d'acide acétique 0,1 N est dissocié en ses ions pour le calcul de la concentration des ions H nous savons que la concentration de l'acide non dissocié est égale à la concentration totale de cet acide. En prenant la formule (4) et la formule (3) les auteurs ont trouvé la même valeur: $(H) = 1{,}35.\ 10^{-3}$.

Cette méthode n'est pas applicable aux sucres, car les sucres ne sont pas des électrolytes et on ne peut par conséquent pas mesurer la conductance des solutions avec le pont de KOHLRAUSH.

Dans l'ouvrage «Die Wasserstoffionen Konzentration» de MICHAELIS (3) nous avons relevé les quelques constantes suivantes dont quelques-unes sont celles de sucres, considérés comme acides faibles.

Corps	Température	K
Acide borique	15°	$5,5\ 10^{-10}$
Acide butyrique	18°	$1,5\ 10^{-5}$
Acide acétique	10°	$1,5\ 10^{-5}$
Fructose	18°	$6,6\ 10^{-13}$
Glucose	—	$3,6\ 10^{-13}$
Saccharose	—	$1,14\ 10^{-13}$

2° *Méthode par solubilité.*

D'après KOLTHOFF (4) on peut d'une part déterminer la solubilité des alcaloïdes peu solubles sans faire de détermination directe, d'autre part le produit de solubilité et la constante de dissociation d'un alcaloïde peuvent servir à l'identifier. L'auteur se base sur les faits suivants: les amines aliphatiques secondaires sont des bases plus fortes que les primaires et les amines aliphatiques tertiaires sont des bases plus faibles que les primaires.

Les amines aromatiques sont toutes plus faibles que les aliphatiques correspondantes. Le noyau saturé donne des amines plus fortes que le noyau non saturé: ainsi la pyridine a comme constante $K = 3,10^{-9}$ et la pipéridine: $K = 1,6.10^{-3}$: on voit par cet exemple que le noyau aromatique saturé semble élever fortement la basicité d'une base secondaire tandis que la non saturation de l'anneau abaisse fortement la constante de dissociation. L'auteur après ces généralités calcule le produit de solubilité. Soit deux alcaloïdes avec comme produit de solubilité:

$$(A^+_1)\ (OH^-) = L_1 \qquad (A^+_2)\ (OH^-) = L_2$$

Quand on a dans une solution très diluée des sels de ces alcaloïdes, tels que tout l'alcaloïde combiné n'est pas entièrement libéré, on a une concentration en ions OH inférieure à celle des solutions alcaloïdiques saturées. Si dans ces conditions $(A_1^+)\ (OH^-)$ est inférieur à L_1 et $(A_2^+)\ (OH^-)$ est supérieur à L_2, le deuxième alcaloïde est précipité et on peut déduire que ceci continue jusqu'à ce que l'on ait:

$$A^+_2 \leq \frac{L_2}{L_1}\ (A^+_1)$$

En pratique il est préférable de prendre un tampon au lieu de second alcaloïde; la concentration en ions OH reste invariable pendant la précipitation et on peut calculer très simplement la proportion dans une précipitation quantitative. Le produit de solubilité joue donc un grand rôle dans le cas de séparation des alcaloïdes par précipitation fractionnée.

Pour calculer ce produit de solubilité dans le cas des alcaloïdes ayant une très faible solubilité et dont la quantité dissoute ne peut pas être connue directement, l'auteur conseille de prendre une solution de sels d'alcaloïdes et d'y ajouter des quantités croissantes de solution alcaline. On laisse déposer et on décante après plusieurs jours la solution qui n'a pas précipité en tube bouché. On ensemence cette solution avec un petit cristal d'une autre solution; on laisse encore plusieurs jours. Il faut mesurer alors le P_H et calculer la concentration en ions OH. Comme la composition de la solution est connue on peut en tirer le produit de solubilité:

$$L = (A^+)\ (OH^-)$$

Il est alors facile d'en déduire la solubilité dans l'eau:

$$L = K\ (\text{alc. OH}) \text{ ou } (\text{alc. OH}) = \frac{L}{K}$$

La constante de dissociation K étant

$$K = \frac{(\text{alc.}^+)\ (OH^-)}{(\text{alc. OH})}$$

(Alc. OH) est la concentration de la partie non dissociée de la base. Si l'on néglige la dissociation (qui est très faible) on peut prendre alc. OH pour la concentration totale: si pour

les fortes dissociations, l'approximation n'est pas valable on peut calculer la partie dissociée; l'expression de la solubilité totale (alc. OH)$^{+}$ (alc. est donc générale. On voit donc qu'il est possible de calculer la solubilité des alcaloïdes peu solubles sans faire de détermination directe. Nous venons de voir que la constante K de dissociation était nécessaire pour le calcul de L; inversement la connaissance de L donne une méthode pour la détermination de cette constante K.

a) *Détermination du degré de dissociation d'une solution* et application de la formule d'Oswald.

Dans le cas général d'un électrolyte binaire on peut calculer α grâce à l'étude de la conductibilité de l'électrolyte. Cette étude a été employée par E. Cherbuliez (5). Il est nécessaire de connaître la conductivité équivalente limite lors de la dissociation complète λ-∞ et la conductivité équivalente λ pour une solution de concentration c.

La formule: $\alpha = \frac{\lambda}{\lambda\ \infty}$

nous donne α. Cette méthode exige l'emploi d'électrolytes conducteurs, c'est-à-dire ayant une assez forte dissociation, donc inapplicable ici.

b) *Méthode par hydrolyse.*

Elle est basée sur la détermination du degré d'hydrolyse d'un sel. D'après Michaelis le degré d'hydrolyse peut être calculé par deux méthodes:

1° par la détermination de (H) par action catalytique sur le saccharose;

2° par la détermination de (H) par l'électrode à hydrogène.

La plupart des sels d'alcaloïdes ont une réaction acide et le rôle de CO^2 devient alors négligeable. Mais il se peut que le sel en question ne donne pas l'acide libre et l'alcaloïde libre, mais les produits de leur hydrolyse. Donc c'est une méthode dangereuse. C'est pourquoi dans la vieille littérature, on trouve souvent des résultats inexacts.

c) *Méthode par saturation progressive.*

Elle est basée sur la détermination des ions H pendant la neutralisation de l'alcaloïde, c'est-à-dire sur le tracé de la

courbe de neutralisation. C'est une excellente méthode qui échappe aux causes d'erreurs dues au CO^2. Elle est particulièrement avantageuse au point où la moitié de l'alcaloïde est mis en liberté, car la capacité tampon est alors la plus grande.

Nous avons vu maintes fois employer cette méthode dans notre laboratoire pour l'étude d'alcaloïdes, de protéïnes avec l'électrode d'antimoine.

Pour déterminer la valeur de la concentration en ions H on se sert aussi de la méthode colorimétrique par indicateurs colorés avec emploi ménagé de l'électrode de platine en raison des réductions des alcaloïdes par le platine platiné. — Mais l'erreur d'alcaloïde est grande pour certains colorants.

On prend deux indicateurs, l'un de caractère acide, l'autre basique. L'erreur de sel s'en déduit par la moyenne des deux mesures. Pour diminuer l'erreur de sel sur les indicateurs, inconnue pour les alcaloïdes, il faut opérer avec des solutions très étendues. On calcule alors la constante de dissociation comme d'usage avec l'introduction d'une correction quand l'hydrolyse est trop intense.

Pinkhoff (6) a employé l'électrode à (Hg, HgO) inutilisable ici, car elle ne fonctionne qu'en milieu alcalin.

Pour certains corps il existe plusieurs constantes K_1, K_2 de dissociation; il en est ainsi pour les acides polybasiques. La première constante de ces acides peut s'obtenir de la même façon que celle des acides monobasiques forts c'est-à-dire par mesure colorimétrique de H. Pour la deuxième constante on peut mesurer les ions H des mélanges du sel acide et du suivant ou bien faire la mesure de H du sel acide seul. De la formule:

$$HA \rightleftarrows H^+ + A^-$$

on peut tirer l'expression de la seconde constante K_2 de dissociation:

$$K_2 = [H] \frac{A^{--}}{HA^-}$$

on peut alors déterminer [H] en ajoutant à l'acide une base de façon à avoir un système tampon. On obtient un tampon

chaque fois qu'on mélange un acide faible et un de ses sels ou une base faible et un de ses sels. De petites quantités d'acides (CO^2) par exemple ou de bases fortes ont une action insensible sur le P_H de ces mélanges.

De plus on peut remarquer que la concentration des ions H ou OH d'une solution tampon est toujours voisine des constantes des acides ou des bases dont on est parti. Si les concentrations de l'acide et du sel sont égales on a: $P_H = P_{HA}$. Ajoutons une petite quantité de base: l'acide est transformé en sel et on a: $K_{HA} = H\ \alpha$ où α est le degré de dissociation du sel formé et qu'il est facile de connaître. Nous avons alors si nous neutralisons par exemple un dixième de l'acide

$$K = \frac{1}{10}\ \alpha H.$$

Dans le cas où l'on mesure la concentration en ions H du sel acide il faut appliquer la formule établie pour la première fois par Noyes.

$$H = \sqrt{\frac{K_1 K_2 c}{K_1 + c}}$$ d'où l'on tire K_2

La deuxième constante K_2 est le plus souvent petite vis-à-vis de K_1. Pour obtenir de bons résultats il faut que les valeurs de K_2 et de (H) se rapportent à la même température, car les constantes de dissociation des acides organiques varient beaucoup avec la température. De plus la formule de Noyes n'est qu'approchée, elle ne s'applique rigoureusement qu'en solution très diluée où le sel acide peut être considéré comme totalement dissocié. Dans le cas de solutions concentrées il est préférable de remplacer la formule de Noyes par celle donnée par M. Dubois (7) où la constante K_2 est indépendante de la concentration du sel acide.

$$K_2 = (H) \left| \frac{(H) + K_1 - \alpha)}{2\ \alpha - K_1} \right|$$

on a $\frac{K_1\ \alpha\ c}{c\,(2\,\alpha - 1) + H}$, α étant le degré de dissociation du sel d'un métal alcalin.

Mentionnons aussi MICHAELIS (8) qui dans «Die Wasserstoffionen Konzentration» étudie les modes de dissociation et les constantes de dissociation des acides polybasiques.

3° *Méthode de* KOLTHOFF *par les chlorhydrates basiques.*

Soit une base (alcaloïde) représentée schématiquement par $B\begin{matrix}H\\OH\end{matrix}$ son chlorhydrate est $B\begin{matrix}Cl\\OH\end{matrix}$ et ce dernier est dissocié en $BCl^- + H^+$.

KOLTHOFF donne pour la mesure de K la formule suivante:

$$K = \frac{\alpha\,(BCl)\ (OH)}{(BOH)}$$

OH est mesuré par colorimétrie. α le degré de dissociation est connu par des mesures préliminaires. Soit 10 cc. de base molaire + 8 cc. d'acide chlorhydrique molaire, nous avons à séparer tout d'abord: 8 cc. HCl de base 0,1 molaire qui étendus à 18 cc. donnent une solution de concentration 0,045 molaire par exemple du chlorhydrate de base: BCl. Puis, 2 cc. de base pure restante étendus à 18 cc. donnent une solution de concentration 0,001 molaire par exemple de base pure: B (OH).

Tous les facteurs étant maintenant connus on peut, par le calcul, en tirer la valeur de K.

Toutes ces méthodes sont inapplicables aux sucres qui, à l'inverse des alcaloïdes ont une très forte solubilité.

1° *Méthode de* WALDEN *et de* EULER (9) *appliquée aux sucres.*

On mesure le point de congélation d'une solution de l'acide faible Δ_1 (sucre). On fait de même avec une solution de soude soit Δ_2. En mélangeant les solutions, le point de congélation total serait $\Delta_1 + \Delta_2$ si les corps étaient sans action l'un sur l'autre.

On mesure alors le point de congélation du mélange Δ_3. La variation $\Delta_1 + \Delta_2 - \Delta_3$ donnant l'abaissement du point de congélation qui entrant dans la loi de RAOULT:

$$\Delta = K\ \frac{C}{M}$$

permet de calculer le poids moléculaire M.

1° solution pure = M théorique par Δ_1 dans la précédente formule;

2° solution pure + soude = M' observé par Δ_2 dans la précédente formule.

Le degré de d'ionisation $x = \frac{\text{l-M théorique}}{\text{M' observé}}$ équivaut à la partie non hydrolysée du sucrate de soude.

Connaissant la concentration moléculaire d'une solution de sucre on en déduit:

α) la concentration moléculaire du sel CS (sucrate);

β) la concentration moléculaire du sucre Cs;

γ) la concentration moléculaire de la base CNaOH.

La formule à appliquer est la suivante dans laquelle KW est la constante de dissociation de l'eau et KA celle de l'acide faible (sucre).

$$\frac{KW}{KA} = \frac{C\ NaOH \times CS}{Cs} \quad \text{d'où} \quad KA = \frac{Cs \times 1,2.10^{-14}}{CS \times C\ NaOH}$$

5° *Détermination des constantes de dissociation par la courbe de saturation* (10).

Cette détermination a été mise en jeu par Cattelain et Gouchet dans le cas des acides bibasiques. L'acide succinique fut pris comme exemple par les auteurs qui en déterminèrent la courbe de saturation au moyen du potentiomètre physico-chimique Chauvin et Arnoux.

Ils obtinrent dans les conditions de leurs expériences la courbe représentée schématiquement dans la figure I.

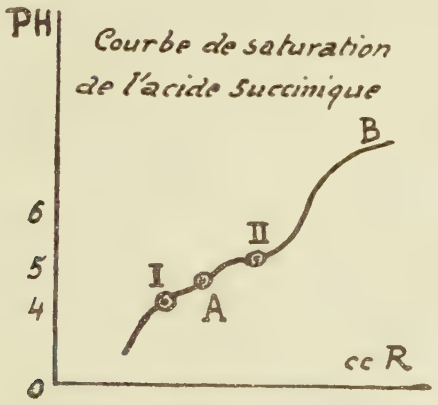


Figure 1

Le point A correspond à la constante apparente de dissociation et à la moitié de la saturation de l'acide faible On a:

$$PA = \frac{PK_1 + PK_2}{2}$$

Le point B, qui est le point d'équivalence, correspond à la saturation totale de l'acide faible. Le premier point d'inflexion I à un PH = 4,2 = log. K_1; $K_1 = 6{,}4\ 10^{-5}$, ce qui se rapproche du nombre trouvé par d'autres auteurs $6{,}55\ 10^{-5}$. Le deuxième point d'inflection II à un PH = 5,1 = log. de K_2; $K_2 = 8\ 10^{-6}$.

$$\text{En A le PH} = 4{,}8 = \frac{PK_1 + PK_2}{2} = \frac{4{,}2 + PK_2}{2}$$

d'où $PK_2 = 5{,}4$ et $K_2 = 4.10^{-6}$ en bon accord avec la précédente mesure de K_2.

Si nous envisageons maintenant les pseudo-acides tel CO^2, nous sommes obligés avec Michaelis (11) d'admettre la notion de constante de dissociation apparente. Quelques acides ne sont pas connus à l'état pur, mais seulement sous la forme d'anhydride: par exemple CO^3H^2. Si nous dissolvons CO^2 dans l'eau, la solution devient acide. Nous pouvons en conclure que les ions H et HCO^3 se sont formés. On peut expliquer de deux façons la formation de ces ions. Par exemple on peut admettre que CO^2 prend un ion OH:

$$CO^2 + H^+ + OH' \rightleftarrows CO^3H' + H^+$$

ou plus simplement que les ions H ne prennent pas part à la réaction:

$$CO^2 + OH' \rightleftarrows CO^3H'$$

on en tire d'après la loi des masses:

$$\frac{(CO^2)\ (OH')}{(CO^3H')} = K_1$$

si nous posons (OH') (H) = KW, nous avons:

$$\frac{CO^2KW}{(H)\ (CO^3H')} = K_1$$

ou

$$\frac{(CO^2)}{(H)\ (CO^3H')} = \frac{K_1}{KW} = K_2$$

Cette constante correspond au processus chimique:

$$H^2O + CO^2 = H^+ + CO^3H'$$

et l'on peut considérer cette constante comme une vraie constante de dissociation. C'est en vérité simplement une constante apparente, car la réaction chimique précédente ne se passe pas ainsi en réalité: nous pouvons, en effet, expliquer la formation des ions de l'acide carbonique d'une autre façon, qui est la suivante:

$$CO^2 + H^2O = CO^3H^2$$

Et nous aboutissons à la véritable constante. Seulement nous ne connaissons pas CO^3H^2, mais CO^2. D'après l'auteur, c'est seulement la constante apparente que nous pouvons mesurer, la constante vraie étant inaccessible.

Signalons en dernier lieu l'étude de Jaulmes (12) sur la constante de dissociation des acides faibles peu ou pas volatils. L'auteur détermine la constante d'un de ces acides en étudiant la distillation en solution diluée d'un acide faible volatil en présence du sel de l'acide à étudier. Il suffit de connaître la constante de dissociation de l'acide volatil employé. Nous ne pouvons donner ici l'exposé de cette méthode, qui sortirait du cadre de notre thèse; en outre elle n'est pas applicable aux combinaisons calciques des sucres.

Pour terminer ce chapitre, nous constaterons que les méthodes par conductivité, électrométrie, par courbe de saturation, par précipitation, par distillation, sont inopérantes dans le cas de sucres.

Seule a été employée la méthode d'Euler par cryoscopie.

Nous avons employé la méthode du coefficient tampon déjà mise en jeu par Henny *).

*) Henny, Loc. cit. p. 84 et (59).

DEUXIEME PARTIE

I. — ETUDE PHYSIQUE DES SUCRES.

Nous allons résumer brièvement les propriétés physiques des sucres suivants qui entrent dans la présente étude:

Erythrite, Galactose, Glucose, Lévulose, Mannite, Mannose, Lactose, Maltose, Saccharose, Amidon soluble et Dextrine blanche, en nous étendant spécialement sur leurs propriétés optiques.

1° *Erythrite.*

L'érythrite est inactive sur la lumière polarisée; cette érythrite racémique a été préparée synthétiquement, ce qui permet de penser à l'existence possible de deux érythrites actives. La théorie prévoit l'existence de trois tétrites stéroisomères en C^4 analogues par leur configuration aux trois acides tartriques qui en dérivent par oxydation: l'une est inactive par nature, les deux autres sont actives et optiquement inverses. De ces trois formes on ne connaît que la première.

2° *Galactose.*

Il y a également trois variétés à distinguer pour le galactose: la variété droite, la gauche et la racémique. C'est au chimiste Dubrunfaut (41) que l'on doit la découverte du produit droit ou galactose ordinaire. D'après Maquenne, dans son traité sur les sucres, ce serait Pasteur qui en 1856 aurait trouvé ce sucre d'ailleurs entrevu auparavant par Vogel et Bouchardat. Par cristallisation de ses solutions aqueuses, nous obtenons des prismes rhomboidaux ou des aiguilles aplaties, groupées en mamelons, à une molécule d'eau

de cristallisation. Leur point de fusion est compris entre 118° et 120°. Nous obtenons de petites tables hexagonales fusibles à 170° si nous cristallisons à partir des solutions dans l'alcool méthylique. Von Lippmann donne 168°, d'autres auteurs tels que Munz, Bourquelot et Fischer trouvent encore un chiffre inférieur soit dans l'ordre 167°, 163° et 162°. Quelques traces de matières étrangères sont suffisantes pour altérer profondément sa forme cristalline. Le *d* galactose est soluble dans l'eau, mais moins que le glucose, sa solubilité est augmentée à chaud.

Le pouvoir rotatoire du galactose est dextrogyre et variable suivant les auteurs qui l'ont calculé. Nous avons des chiffres oscillant entre 80° et 83°,2. Meissl, pour toutes les concentrations inférieures à 35% et toutes les températures t comprises entre 10° et 30°, donne la formule suivante:

$$a_D = 83{,}883 + 0{,}0785\ p - 0{,}209\ t$$

Tanret donne des corrections d'une part pour la température et d'autre part pour la concentration. Ainsi quand la température s'élève de 0°,39 par degré centigrade entre 25° et 30°, le pouvoir rotatoire du galactose décroit. A une même température, soit la température ordinaire, suivant les concentrations l'auteur donne les nombres suivants:

Richesse 5%	a_D
5	81°,6
10	82°,5
37	85°,3
56	86°,6

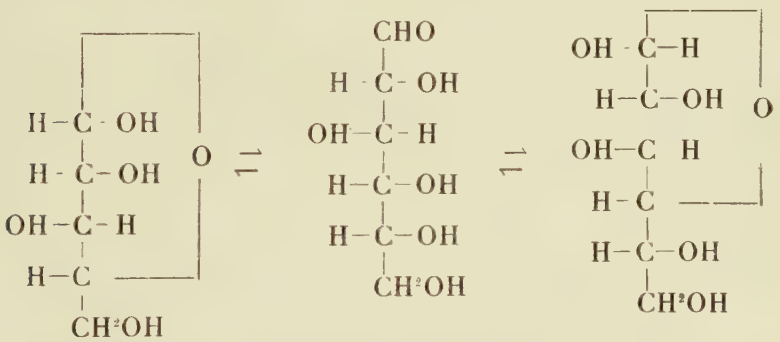
Le galactose présente le phénomène de la birotation et ceci est dû comme pour le glucose à deux états différents du sucre: la forme β qui a un pouvoir instantané de 85° et la forme γ dont le pouvoir initial est 53°, mais qui revient à sa valeur normale + 81°,6 trois fois plus vite que le galactose.

Fischer et Hertz ont découvert le galactose lévogyre. Ce *l* galactose a une forte multirotation et un pouvoir rotatoire $a_D = 71°$, donc pas exactement l'inverse du droit, ceci est dû à ce que l'on partait toujours d'un produit incomplète-

ment purifié. Le galactose racémique ou *i* galactose est inactif sur la lumière polarisée et s'il devient lévogyre cela est dû à une fermentation.

En dissolution fraîche, nous avons a_D = 119° à 140° suivant les auteurs, puis un abaissement au pouvoir rotatoire définitif, qui est variable avec la concentration de la liqueur et avec la température. Ce point est atteint par le repos, l'ébullition ou l'addition d'ammoniaque.

Gumar Heikel (42) donne comme explication de la birotation le fait que dans les solutions de pouvoirs rotatoires différents, le sucre existe sous deux formes oxydiques stéréoisomères qui se transforment facilement l'une dans l'autre, peut-être par l'intermédiaire de la forme aldéhydique. Par exemple pour le glucose:



Cette hypothèse trouve un appui dans le fait que les solutions de glucose dans la pyridine, récentes et anciennes, ont des pouvoirs rotatoires différents et fournissent différents pentacétates. L'auteur a de même étudié des solutions pyridiques de galactose. Ce sucre, qui en solution aqueuse a un pouvoir rotatoire final + 80°,8 a en solution pyridique faite à froid un pouvoir rotatoire initial de + 170° et un terminal constant de + 55°,6. Si à 0°, en présence de pyridine on acétyle le galactose, on obtient un pentacétate non cristallisé a D = 71°,8. A la température ordinaire on obtient le β pentacétylgalactose a_D = 8°,1 et un produit non cristallisé a_D = 60°,8. A l'ébullition on obtient le même β pentacétate et un produit de pouvoir rotatoire a_D = 28°,6. Enfin en

acétylant à 0° le galactose dissout à 50-60° dans la pyridine, il se forme du β pentacétate et un produit de pouvoir rotatoire = 49°,7. Le produit cristallisé de pouvoir rotatoire + 71°,8 est probablement un α pentacétate presque pur. En considérant les pouvoirs rotatoires des produits non cristallisés, l'auteur en conclut à l'existence d'un troisième isomère, le γ pentacétate.

3° *Glucose.*

Le glucose ou dextrose a été étudié d'une manière approfondie au point de vue physique par E. O. von Lippmann (13).

Tanret (14) distingue pour le glucose cristallisé trois variétés, le glucose α, le glucose β et le glucose γ.

Ces trois glucoses varient suivant les circonstances dans lesquelles s'est opérée la cristallisation. Pour l'auteur les glucoses α et γ ne sont stables qu'à l'état de cristaux. Une fois en dissolution aqueuse, ces deux formes se changent en glucose β. Cette transformation dans les solutions diluées, est d'autant plus rapide que l'on chauffe davantage la solution. Elle atteint son maximum à l'ébullition. Si l'on ajoute à la solution 1% de KOH ou 1% de NH^3 la réaction est alors instantanée. Le passage du glucose α en β à l'état solide, dégage + 1,55 calories, celui du γ en β 0,67 calories. Le glucose β et le γ sont plus solubles dans l'eau que le glucose α.

C'est pourquoi dans une dissolution aqueuse les deux premières formes donnent une dissolution sursaturée par rapport au glucose α qui se dépose en cristaux. Il en découle encore qu'une solution saturée à froid de glucose α permet une nouvelle addition de ce même glucose au bout d'un certain temps, une partie s'étant changée en glucose β plus soluble. Ces phénomènes nous serviront à donner une explication de la mutarotation du glucose.

Le glucose anhydre $C^6H^{12}O^6$ tel qu'il cristallise d'une solution alcoolique saturée à chaud forme des aiguilles très dures, fragiles, fines, non hydrogroscopiques dont le point de fusion est de 146-147° (15), (16), (17).

Si on dissout le glucose anhydre dans de l'eau froide de façon à avoir une solution très concentrée et si on évapore, on obtient encore des cristaux anhydres. On en connaît des

hydrates obtenus en faisant la solution à chaud. On a $C^6H^{12}O^6+H^2O$. On obtient ce même hydrate en chauffant du glucose anhydre avec 12% d'eau au bain-marie en laissant cristalliser et en desséchant les cristaux obtenus sur l'acide sulfurique. Les cristaux de ce glucose hydraté sont du sytème rhombique, ils sont hémiédriques et le rapport des axes a:b:c=0,704:1:0,335 (18). L'hémiédrie est comme pour tous les cristaux des corps optiquement actifs combinée avec l'oenanthiomorphie. D'après d'autres auteurs, tels que Bresina (19), l'hydrate cristalliserait toujours «en jumeaux» pentagonaux tandis que ceux qui se formeraient «solitaires» seraient hexagonaux. Vu que les deux angles des axes sont presque de 90°, on peut souvent considérer les cristaux, surtout ceux qui réfléchissent la lumière d'une façon précaire, comme étant monocliniques. L'hydrate $C^6H^{12}O^6,H^2O$, dans lequel certains auteurs tels que Skraup (20) veulent voir un alcool à sept atomes $C^6H^{14}O^7$, forme, cristallisé à partir de l'alcool, des plaques hexagonales qui sont translucides et bérifringentes (21). Le point d'ébullition, de fusion, selon les différents auteurs est compris entre 80 et 86° (22).

Tollens trouve même 90° (23). Ces différences doivent provenir sans doute dans le fait qu'en chauffant plus ou moins vite on fait une déshydratation progressive, qui permet d'expliquer l'augmentation du point de fusion. Ainsi dans un tube de verre scellé la liquéfaction a lieu seulement vers 100°.

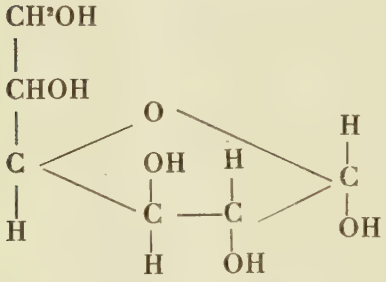
On aurait un autre hydrate $2C^6H^{12}O^6+H^2O$, seulement on a mis son existence en doute en expliquant sa formule par un mélange d'anhydride et de monohydrate.

Très longtemps la formule du glucose

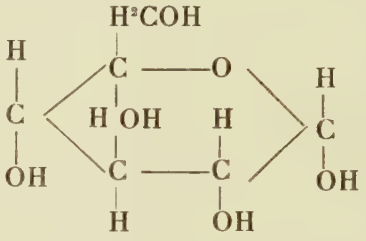
$$CH^2OH—CHOH—CHOH-CHOH-CHOH—C\begin{matrix}O\\ \diagdown\\ H\end{matrix}$$

donnée par Fischer (24) a été utilisée. Mais récemment elle a dû être abandonnée, car elle ne répond plus exactement à certaines propriétés du glucose (mutabilité sous l'action de la chaleur, absence de propriétés réductrices chez certains sucres etc...). Tollens a adopté alors des formules dans les-

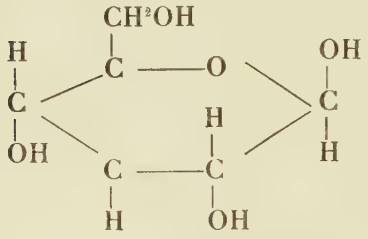
quelles la fonction aldéhydique ou cétonique devient un pont oxydique. Quant aux formules de développement les plus récentes adoptées aux dernières conférences internationales elles sont pour les glucoses α, β et γ:



γ glucose forme instable



α glucose forme stable



β glucose forme stable

Biot (25) le premier a reconnu que le glucose présentait un pouvoir rotatoire dextrogyre indépendant de la température, mais augmentant avec la concentration, puis l'auteur (26) expliquait l'abaissement du pouvoir rotatoire initial soit par la décomposition lente d'une molécule complexe primitivement dans la solution, théorie que Wyroloff (27) a repris, soit par une formation d'hydrate. D'après Pasteur (28), il y a dans la solution soit du glucose cristallisé soit de l'amorphe et cette dernière variété, qui provient de la première aussi bien à la fusion qu'à la dissolution offre le pouvoir rotatoire le plus bas. Hammerschmidt (29) explique la mutarotation par un phénomène physique des molécules s'associant pour former des complexes de molécules ayant une structure cristallisée et optiquement active. Le passage du pouvoir rotatoire initial K dans le pouvoir final et constant E s'effectue de telle sorte que la quantité de la substance qui a passé de A en E est proportionnelle à celle en A et

qu'elle constitue un même pourcentage, mais on ne peut établir un rapport simple et sûr entre A et E. La mutarotation ne se produit jamais chez les corps amorphes, mais chez les corps cristallisés elle se produit sous la forme dextrogyre et lévogyre à la fois de façon qu'elle ne peut s'observer chez les substances où elle se produit en même quantité des deux côtés. Nelson et Beegle (30) montrent que les rotations spécifiques des glucoses α et β ne varient pas sensiblement avec la température entre 15 et 37°, les auteurs trouvent $\alpha_D = 111°,2$ pour le glucose α et $\alpha_D = 17°,5$ pour le glucose β. L'équilibre de rotation du glucose ne varie pas non plus avec la température de la solution. Il est de 52°,5 En dernier lieu les auteurs expliquent cette mutarotation par une simple racémisation. Robert Behrend (31) cherche à écarter l'objection d'une hydration possible dans le phénomène de la mutarotation du glucose. Pour cela il dissout à 0° du glucose anhydre dans de la pyridine anhydre et observe, à la température ordinaire, les rotations à des intervalles de temps mesurés. Les nombres obtenus montrent que la réaction est du premier ordre. S'il s'agissait d'une hydratation, le phénomène aurait l'allure d'une réaction du second ordre.

Les trois formes, précédemment étudiées, du glucose se distinguent facilement par leur pouvoir rotatoire immédiatement après la dissolution dans de l'eau froide le glucose α présente un grand pouvoir rotatoire voisin de 105°, de 106°, pour les cristaux hydratés et de 116°,6 pour le sucre anhydre. Or, ce pouvoir rotatoire tombe avec le temps (10 à 12 heures) à + 52°.

Ce phénomène s'explique facilement par la transformation du glucose α en glucose β seul stable. Par contre le glucose γ a un pouvoir rotatoire inférieur au pouvoir final.

Ce pouvoir rotatoire de + 22°,5 augmente par la transformation en glucose γ et se fixe à + 52°. Nous dirons que le glucose présente le phénomène dit de multirotation dans le cas envisagé nous parlerons de trirotation. La multirotation du glucose peut-être accélérée et obtenue par quelques minutes d'ébullition ou addition de 1% de potasse. La potasse suivant la théorie de Brœnstedt et Guggenheim

tout comme les acides et les autres bases agirait d'une façon catalytique. D'après ces deux chercheurs l'effet catalytique serait attribué non particulièrement à l'ion H ou OH, mais en général à l'action des molécules acides ou basiques. Les résultats obtenus dans l'étude de la mutarotation du glucose sous l'influence de base et d'acide, par une méthode dilatométrique, sont en accord avec cette théorie. L'effet catalytique des molécules acides et basiques sur la mutarotation du glucose augmente avec la force de ces acides et de ces bases. Il semble y avoir une relation simple entre l'efficacité catalytique et la force de l'acide ou de la base.

Nous venons d'admettre 52° comme pouvoir rotatoire final du glucose, mais les différents auteurs ne sont pas d'accord sur ce chiffre.

Pour l'hydrate on admet de 54°,6 à 51°,8. Tous ces chiffres proviennent de la plus ou moins grande pureté du produit et surtout parce qu'on avait jamais tenu compte de la concentration. Selon Tollens (32) la rotation spécifique augmente avec la concentration et si on appelle p et q les poids de substance active et de solution inactive dans cent parties de solution on trouve à 20° pour l'hydrate

$$\alpha_D = 47{,}73+0{,}015534+0{,}0003883p^2$$

et pour l'anhydre:

$$\alpha_D = 52{,}5+0{,}018796p+0{,}00051683p^2$$

Le pouvoir rotatoire du glucose est influencé par la présence de certains matières, inactives par elles-mêmes. Ainsi l'urée, les sels ammoniacaux et les phosphates le diminuent à condition de partir de solution concentrée, les très diluées paraissant insensibles à leur action. Les alcalis, le sous-acétate de plomb agissent de même, mais par contre l'acétone agit en sens inverse. L'action des substances inorganiques sur la rotation du glucose et du lévulose a été étudiée par E. Rimbaels et O. Weber (33). Cette action étant en général assez faible, on ne trouve pas les accroissements notables du pouvoir rotatoire que donnent les combinaisons du molybdène, du tungstène avec les alcools et acides dérivés des matières sucrées. On observe en revanche des diminutions assez sensibles, accompagnées d'une décompo-

sition de la molécule du sucre, par l'action des sels de zirconium et des substances fournissant des ions OH. Cette réaction a été suivie quantitativement dans quelques cas particuliers (cas du glucose en présence d'alcalis libres ou de sels dédoublés par hydrolyse): sa vitesse paraît être, toute chose égale d'ailleurs, proportionnelle à la concentration des ions hydroxyles. Les actions d'un même corps inorganique sur le lévulose et le glucose sont tantôt de même sens, tantôt de sens inverse, le lévulose se montrera en général plus sensible que le glucose. La conductibilité de la solution inorganique est quelquefois accrue par addition de sucres (pour l'acide borique par exemple), mais le plus souvent elle est abaissée. Ce résultat s'explique soit par l'accroissement de la viscosité, soit par la superposition à ce phénomène, toujours prépondérant de la production partielle de combinaison entre la matière sucrée et le corps inorganique. La plupart des variations observées paraissant d'ailleurs dues non à la production de combinaison chimique, mais à l'influence exercée par le corps inorganique sur le degré de symétrie de la molécule active.

T. M. Lowry et I. J. Faulkner (34) signalent que la pyridine anhydre est sans influence sur la mutarotation du glucose, mais que mélangée avec deux fois son poids d'eau elle donne une mutarotation 20 fois plus rapide que dans l'eau pure. Le crésol se comporte d'une façon identique, inactif quand il est anhydre, il accélère la mutarotation une fois additionné d'eau.

R. Kuhn et P. Jacob (35) étudient la mutarotation des sucres suivants: glucose, galactose, mannose, pour différents PH et pour différentes additions de sels. Les mesures de rotation sont faites à 25° et fournissent la constance K de vitesse de la réaction monomoléculaire. Les PH sont mesurés avec une électrode à hydrogène. Les solutions sont à 5 % de glucose.

1° Si on construit la courbe des K en fonction des PH, on constate qu'elle présente un minimum très allongé dans la région PH = 3,6. En solution fortement basique ou très acide la mutarotation devient plus rapide. Pour expliquer ces résultats il faut admettre que le glucose est un électrolyte amphotère.

2° Les mêmes mesures sont faites en ajoutant des sels neutres qui influencent la vitesse de la mutarotation. Par exemple,, le chlorure de lithium N réduit la vitesse de 10% dans la région du minimum. Il est sans action dans HCl 0,01N et augmente la vitesse de 30% dans HCl 0,1N. Ces variations sont dues:

a) au déplacement du PH;

b) à la variation d'activité des ions.

Là contrairement à la théorie émise par Brœnstedt (36) il faut supposer que K est proportionnel à l'activité des groupements actifs et non à leur concentration.

3° Les auteurs exposent brièvement quelques théories de la mutarotation et fournissent des arguments contre toutes celles qui admettent une hydratation.

4° *Lévulose.*

Le fructose pur se présente sous la forme de longues aiguilles incolores, brillantes, groupées en sphères volumineuses. Ces cristaux sont hygroscopiques et donnent des hydrates cristallisés répondant à la formule $C^6H^{12}O^6 + H^2O$. Cet hydrate perd son eau de cristallisation dans le vide sec. Le lévulose est très soluble dans l'eau.

L'inverse optique du lévulose s'appelle *l* fructose. Il a été très peu étudié. Nous avons enfin le *i* fructose ou achrose que Fischer a obtenu synthétiquement et qui est inactif au polarimètre. Il est susceptible, sous l'action de la levure de se dédoubler en *d* et *l* fructose.

Les résultats obtenus par les divers chercheurs au point de vue pouvoir rotatoire du lévulose sont assez discordants. Cela tient à ce que la valeur du pouvoir rotatoire de cet hexose est influencé par la température et la concentration des liqueurs observées et aussi comme l'a montré Jungfleisch à la grande altérabilité du produit qui en présence des acides qui servent à sa préparation se change partiellement en composés plus actifs que le sucre pur. Parkus et Tollens donnent pour des températures de 20° et des concentrations voisines de 10% le nombre — 92°, Jungfleisch le nombre

— 101° pour des températures entre 0 et 40° et pour des concentrations inférieures à 40%.

La formule employée dans ce dernier cas est:

$$a_D = [-101{,}38-0{,}56\ t + 0{,}108\ (p-10)]$$

Le pouvoir rotatoire du lévulose est augmenté par les acides forts tel que l'acide oxalique, l'acide chlorhydrique et surtout sulfurique, et la modification qui peut atteindre jusqu'à 5° continue même après neutralisation de la liqueur. Il faut en conclure que nous avons une transformation permanente du lévulose peut-être une sorte de réversion qui changerait ce sucre en lévulosanes plus actifs.

L'acide acétique et l'acide formique à 5 ou 10% n'altèrent pas le lévulose et en conséquence permettent d'obtenir le sucre interverti à l'état de pureté complète.

On trouve alors que le pouvoir rotatoire de ce dernier est exactement égal à la moyenne arithmétique des pouvoirs rotatoires correspondants au glucose et au lévulose purs, ce qui prouve que ces deux sucres y sont mélangés à poids égaux.

Le lévulose subit le phénomène de birotation, mais très faiblement et cette multirotation disparaît très vite (1/2 heure).

Leclère a montré que comme pour le glucose le sous-acétate de plomb diminue la valeur du P.R. du fructose. Il ne s'agit pas de la formation d'un corps analogue aux émétiques, car la diminution du P.R. est à peu près indépendante de la teneur en lévulose, mais semble liée à la teneur en plomb de la solution. L'acidification jusqu'à neutralité de la solution ne ramène pas la déviation à sa valeur première, ce qui prouve que la réaction alcaline n'est pas cause à elle seule du changement du P.R. L'élimination ultérieure du plomb ne ramène pas non plus le P.R. à sa valeur initiale. Cette remarque a de l'importance pour le dosage polarimétrique du lévulose: on ne peut déféquer par le sous-acétate de plomb.

5° *Mannite.*

Par cristallisation de la mannite on obtient de belles aiguilles orthorhombiques, peu solubles dans l'eau, qui pour

100 parties en dissout 13 parties. Si nous opérons à chaud, la solubilité est augmentée et nous avons des liqueurs sursaturées, qui le restent après refroidissement. Biot et Bouchardat, au début de leurs recherches, considéraient la mannite comme optiquement inactive, mais ce dernier auteur reconnut plus tard qu'elle a un pouvoir rotatoire lévogyre voisin de 15°. Bichat avait également signalé l'activité optique de la mannite qu'il observait dans un tube de quatre mètres de long. Additionné d'acide borique ou de borax en excès, la mannite devient fortement dextrogyre. C'est ainsi qu'une solution de 10% de mannite additionnée de 12,8% de borax anhydre présente un pouvoir rotatoire égal à + 22°,5. C'est de cette façon que l'on peut doser la mannite polarimétriquement (en présence d'une quantité constante de borax et en étendant les solutions en sorte qu'elles ne contiennent pas plus de 5 à 6% de sucre). Si ces conditions ne sont pas respectées, les rotations cessent d'être proportionnelles aux concentrations. La mannite est légèrement lévogyre en présence de soude caustique, de potasse, de chaux et de baryte. L'ammoniaque la rend dextrogyre.

6° *Mannose.*

Le mannose droit ou *d* mannose a été isolé pour la première fois par E. Fischer. C'est un corps extrêmement hydroscopique qui de sirop épais se transforme en produit dur et pulvérisable dans le vide sec. En abandonnant plusieurs semaines une solution de mannose pur, van Ekenstein l'a obtenu en petits cristaux anhydres; son point de fusion est sous cette forme de + 132° et sa solubilité de 248%. Au point de vue pouvoir rotatoire nous observons une variation assez curieuse. Lévogyre, immédiatement après sa dissolution le pouvoir rotatoire diminue et finit même par changer de signe et atteint + 14°,36 (40). *Ekenstein* adopte comme rotation spécifique $a_D = + 14°,25$.

A côté du mannose droit il existe deux autres variétés de mannose : le mannose gauche ou *l* mannose et le mannose racémique. Le premier est l'antipode du *d* mannose. Obtenu également par Fischer, il se présente sous forme sirupeuse, est très soluble dans l'eau et lévogyre. Le man-

nose racémique ou *i* mannose existe sous forme de sirop incolore également très soluble dans l'eau, mais dont les solutions sont inactives sur la lumière polarisée.

7° *Lactose.*

Le sucre de lait a été découvert dans le lait par Fabrizio Bartoletti d'où le nom de lactine qu'on lui donnait anciennement. La formule de structure du lactose, dans le plan, est semblable à celle du maltose ou de l'isomaltose et ainsi que le montre le dédoublement de l'acide lactobionique en galactose et acide gluconique, le groupe aldéhydique qui s'y trouve appartient également à un reste de glucose. On peut donc écrire:

$$CHO-(CHOH)^4-CH^2-O-CH-(CHOH)^3-CH-CHOH-CH^2OH$$

Reste du glucose — O — Reste de galactose

Son poids moléculaire de 360 a été établi cryoscopiquement.

Comme beaucoup de sucres réducteurs le lactose se présente sous plusieurs formes tautomères à pouvoir rotatoire distinct. Le lactose forme de beaux et grands cristaux orthorhombiques qui renferment une molécule d'eau et la densité est de 1,53 à 1,54 et le point de fusion de 204° environ. Sa solubilité moyenne dans l'eau froide (6 parties), est assez forte dans l'eau bouillante (2 p. 1/2). D'après Hudson (37) l'évaporation à froid, des solutions de sucre de lait fournit ce corps à l'état hydraté; à 35°, au contraire, on obtient l'anhydre. Dans l'intervalle il existe donc un point de transformation correspondant à la réaction:

$$C^{12}H^{22}O^{12} \rightleftharpoons C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O$$

L'auteur mesure, à 0°, la variation que subit avec le temps, à partir de l'instant où on les prépare les pouvoirs rotatoires des dissolutions de l'anhydre et de l'hydrate. Cette variation se laisse, dans les deux cas, exactement représenter par la formule logarithmique d'une réaction incomplète du premier ordre, et les deux constantes trouvées ont à peu près la même valeur. On peut en conclure que la multirota-

tion du lactose est la conséquence des changements de son état d'hydratation en solution.

Si l'on agite avec de l'eau un grand excès d'hydrate on a en quelques minutes une solution dont la concentration est indépendante de la quantité du précipité restant non dissous; avec le temps l'hydrate se déshydratant peu à peu, la concentration croît pour aboutir à une valeur limite. La solution à ce moment contient une quantité d'anhydride qui est en équilibre avec la quantité initiale d'hydrate.

La vitesse de cet accroissement de concentration aux températures de 0°, 15° et 25° obéit à la loi d'action de masse. Dans les deux intervalles 0°—15 et 15°—25° la différence des vitesses obéit à la loi

$$\frac{d \log K}{d T} = \frac{A}{T^2}$$

L'accroissement de vitesse correspondant à une variation de température de 10° est de $\frac{2,8}{1}$.

Comme pour le glucose le pouvoir rotatoire stable du lactose est de 52°,5 à la température de 20° (38), + 53° à la température de 15° (39).

Ce pouvoir rotatoire est indépendant de la concentration jusqu'à 36% et décroît légèrement quand la température s'élève.

Pour toutes les températures Deniges et Bonnans donnent la formule:

$$\alpha_D = 52°,53 + 0,055\ (20 - t).$$

Tanret prétend que la rotation spécifique diminue de 0°,055 par chaque degré centigrade au-dessus de 15°. Quant au lactose anhydre il a évidemment un pouvoir rotatoire plus élevé. On donne en général + 56° (Tanret), mais Bonnans et Deniges trouvent 54°,7. Parkus et Tollens ont calculé le pouvoir rotatoire du lactose en dissolution fraîche. D'après eux $\alpha_D = 82°,9$. Erdmann et Tanret ont un résultat de + 88°. La rotation redevient immédiatement normale par addition d'ammoniaque. Les pouvoirs rotatoires des solutions fraîches

varient chez le lactose avec le mode de préparation du produit et avec la température.

Ainsi Erdmann en cristallisant une solution saturée de lactose vers 115° obtient du lactose anhydre donnant $\alpha_D = 39°,5$ puis $\alpha_D = 56°$ pouvoir rotatoire normal. En évaporant au bain-marie une solution de lactose Schmœger a obtenu un produit de pouvoir rotatoire voisin de la limite c'est-à-dire de 56°. Van Leent en opérant de la même façon a obtenu en solution fraîche $\alpha_D = +62°$.

Ceci s'explique ainsi: le lactose à rotation faible se forme lorsqu'on évapore des solutions jusqu'à sec, au bain-marie, celui à rotation voisine de la limite se formant lorsqu'on concentre seulement fortement ce qui n'empêche pas d'avoir ici tout comme dans le premier cas un corps anhydre. Ces deux variétés β et γ peuvent se préparer en proportions variables suivant la température mise en jeu. Ainsi en faisant cristalliser rapidement au B. M. lentement à l'étuve des solutions concentrées de lactose, on obtient suivant la température des produits à pouvoir rotatoire variable.

Température	α_D
82°—83°	61°,8
83°—84°	57°,7
85°—86°	56°,4

Comme pour le glucose, nous avons donc 3 variétés de lactose: α, β et γ.

La première représente le lactose ordinaire.

8° *Maltose.*

C'est Dubrunfaut qui en 1847 a le premier découvert le maltose sucre en C^{12} qui porte aussi dans la littérature les noms de maltobiose, sucre de malt, ptyalose et céréalose. Ce sucre cristallise en fines aiguilles groupées à une molécule d'eau, très solubles dans l'eau. On peut dessécher le maltose dans le vide sec à 95—100°, alors seulement il devient anhydre sous forme de produit amorphe et jaunâtre. Son pouvoir rotatoire instantané est de + 140°,7 et son pouvoir final $\alpha_D = 137°,7$. — Le pouvoir rotatoire du maltose est influencé par la concentration des solutions et par la tem-

pérature. C'est pourquoi il faut faire intervenir une correction aux lectures faites en appliquant la formule suivante:

$$\alpha_D = 140{,}375 - 0{,}01837p - 0{,}095t$$

ou p est le poids de maltose anhydre dans 100cc. Cette équation n'est d'ailleurs valable que dans certaines limites de: 5 à 35% de concentration et entre 15 et 35°. —

Dot, Brown, Morris etc... pensent qu'entre 2 et 20% le pouvoir rotatoire n'est pas influencé par la concentration. D'après ces auteurs l'influence de la concentration ne se ferait sentir qu'au dessus de 20%.

Nous avons admis comme pouvoir rotatoire final 137°,7, mais ce chiffre n'est qu'une moyenne des nombres présentés par les différents auteurs, nombres d'ailleurs très voisins. Ainsi Ost trouve $\alpha D = + 137°$ à 30°, Brown et Morris + 137°,9 à 15°,5, Parkus et Tollens + 136°,5 ce qui équivaudrait à + 130° pour l'hydrate. Herzfeld donne 137° à 138°,3.

Le pouvoir rotatoire des solutions fraîches est moins élevé que celui des solutions anciennes. Aussitôt la dissolution opérée nous trouvons $\alpha_D = 114°$ et au bout d'une dizaine de minutes + 119° environ. Ces résultats ont été obtenus par Parkus et Tollens sur le maltose hydraté. Il faut environ 12 heures pour obtenir la rotation finale ou bien soumettre la solution à l'ébullition ou enfin l'additionner d'ammoniaque.

9° *Saccharose.*

Le saccharose ou sucre de canne $C^{12}H^{22}O^{11}$ cristallise en prismes rhomboidaux, obliques, avec facettes hémiédriques, anhydres et très solubles dans l'eau. Sa dissolution est dextrogyre sans birotation.

Nous obtenons un pouvoir rotatoire constant de + 66°,5 sur lequel la température et la concentration ont peu d'influence. Nasini et Villavecchia adoptent la formule corrective de la concentration:

$$\alpha_D = 69{,}962 - 4{,}86958p + 1{,}86145p^2$$

ou p est resté le % en sucre en grammes.

Tollens donne même une formule applicable d'après lui à toutes les concentrations alors que la précédente n'est valable que pour les concentrations comprises entre 5 et 65%. Cette formule est:

$$\alpha_D = 66{,}386 + 0{,}015035p - 0{,}0003986p^2$$

pour les calculs approchés nous pouvons faire usage de la formule plus simple, mais par contre moins exacte donnée par Landolt:

$$\alpha_D = 66{,}67 - 0{,}0095p$$

On observe une très faible diminution du pouvoir rotatoire avec l'élévation de la température; les alcalis libres ou carbonatés agissent de même, l'ammoniaque en sens inverse.

II. — ETUDE CHIMIQUE DES SUCRES.

Dans cette partie de notre travail nous étudierons les combinaisons de ces sucres avec les bases principalement avec la chaux. Nous ne prendrons pas ces sucres les uns après les autres, car les différents auteurs ayant traité le sujet étudient souvent plusieurs sucres ensemble et ces derniers ont le plus souvent des points communs dans leur manière de se comporter vis-à-vis de la chaux. En opérant ainsi, nous pensons éviter des répétitions inutiles. Nous nous étendrons un peu plus spécialement sur le principal de nos sucres: le glucose; le saccharose ayant déjà été étudié par M. Henny (43).

E. Péligot (44) étudie un des premiers l'action des alcalis sur le glucose. Si nous combinons le saccharose avec de la chaux ou une autre base, nous obtenons des sucrates de la base employée, et il est facile de les retirer des solutions.

D'après l'auteur le glucose subirait dans les mêmes conditions une modification donnant naissance à l'acide glucique (glucose moins une certaine quantité d'eau) et à l'acide mélassique qui colore fortement les liqueurs avec le temps. Le glucose provenant de la saccharification de l'amidon ainsi que le sucre interverti par les acides se combine à la chaux en donnant naissance à des composés éphémères qui se trans-

forment rapidement en autres produits. Le fait que la chaux éteinte se dissout en grande quantité dans de l'eau sucrée montre à priori qu'il y a une combinaison; la solution est d'abord très alcaline puis cette alcalinité diminue de jour en jour ce dont on peut se rendre compte en la dosant acidimétriquement. La dissolution prend une coloration brune de plus en plus foncée et il s'y dépose à la longue une substance d'un jaune chamois ayant parfois l'aspect cristallin; ce précipité se produit d'emblée par chauffage; à l'ébullition il est très abondant, la liqueur filtrée perd sa basicité: elle devient sensiblement neutre au papier de tournesol. Dans ces conditions on admet que le glucose donne du glucosate de chaux dont une partie reste dissoute et peut être séparée par le sous-acétate de plomb tandis que l'autre partie se précipite à l'état de glucosate tribasique peu soluble dans l'eau et coloré en brun par une certaine quantité d'acide mélassique qui s'est formée en même temps. D'après l'auteur la saccharine serait également un produit se formant par action des alcalis sur le glucose. L'auteur conclut que nous serions en présence d'un simple phénomène de déshydratation, l'acide glucique et la saccharine ne différant du glucose que par élimination d'un certain nombre de molécules d'eau.

Le sucre de fruit ou fructose n'a été nettement distingué des autres espèces de sucre que le jour où Biot a montré qu'il possède des propriétés optiques particulières. Il exerce un pouvoir rotatoire gauche, contrairement au glucose on peut l'amener à l'état solide par évaporation ménagée sans lui faire perdre son pouvoir rotatoire.

E. Soubeiran (45) a alors étudié les combinaisons de chaux et de glucose, de chaux et de sucre de fruit en mêlant simplement une dissolution de sucre avec un lait de chaux et en filtrant. Une petite addition de solution sucrée servait ensuite à saturer la chaux qui pouvait être en excès. L'auteur précipitait alors le produit par l'alcool. Un de ces composés de sucre de fruit et de chaux transformé en sulfate de calcium par l'acide sulfurique a fourni 23,5% de chaux, un autre 23,78; un composé de glucose et de chaux a fourni 23,4 et un autre 23,5 de base. Dans les analyses des associations de la chaux avec ces deux sucres désséchés dans le

vide, les résultats se sont montrés assez variables. En cherchant la cause de ces différences l'auteur a découvert qu'elle résidait dans la difficulté d'amener ces composés à un degré fixe de dessication. Quand on pèse ces composés 24 ou 48 heures après qu'ils ont séjourné dans le vide, on trouve que leur poids n'a pas changé d'une manière sensible, mais à la longue ils perdent encore de l'eau mais lentement. Ainsi après trois mois seulement quelques grammes de combinaisons calciques ne perdent plus d'eau par la dessication. Il y a donc une certaine quantité d'eau d'hydratation qui ne s'enlève que peu à peu. Lorsque l'on n'est pas averti on considère comme identiques des corps qui ne sont pas au même état d'hydratation.

La combinaison du glucose et de la baryte est très altérable, cela tient à ce que ce composé perd, comme celui de la chaux, son eau d'hydratation avec une certaine lenteur. Il est impossible de saisir le passage entre la fin de la perte de l'eau hygrométrique et le début de la perte d'eau d'hydratation. L'auteur donne pour la combinaison calcique la formule suivante: $C^6H^{12}O^6$, CaO; Maulmené $C^6H^{12}O^6$ Ca $(OH)^2$ + H^2O. Peligot (46) $(C^6H^{12}H^6)^2$ 3CaO, $2H^2O$ et Dubrunfaut (47) $(C^6H^{12}O^6)^2$, 3CAO, $2H^2O$. Cette dernière combinaison dont la formule est aussi douteuse que les précédentes donne de beaux cristaux solubles dans 333 parties d'eau; insolubles dans l'alcool; décomposés par CO^2 et à 50° en brunissant.

Suivant les conditions de l'opération les produits obtenus par un mélange de chaux et de sucre sont différents. Ainsi Kiliani (48) mettait en présence du glucose et un lait de chaux pendant quatre semaines dans les proportions d'une partie de sucre pour neuf parties d'eau et 0,2 parties de chaux. L'excès de chaux était précipité par l'acide oxalique. L'auteur obtenait de l'iso-saccharine, le sel de calcium correspondant à une lactone non encore cristallisée et différent du métasaccharate.

M. H. Power et F. W. Upson (49) font agir une solution de chaux pendant 236 heures (100 gr. de glucose dissous dans 10 litres d'une solution saturée de chaux) 95 grammes du sucre sont oxydés et il se forme du CO^2, des acides volatils et des acides non volatils.

H. Shade dans d'autres conditions montre que les alcalis dédoublent le glucose en aldéhyde acétique et acide formique d'après l'équation:

$$C^6H^{12}O^6 = 2\ CH^3CHO + 2\ COOH$$

De ce qui précède il ressort que ces combinaisons en solution sont instables et c'est pourquoi différents auteurs ont cherché à les stabiliser. Des travaux exécutés nous pouvons retenir que des solutions de gluconate de calcium à 10% peuvent rester inaltérées pendant 2 heures à la température de 15° même si elles sont en contact de gluconate solide, à la condition de contenir au moins 0,80% d'acide borique. Jenssen (50) en dissolvant 10 à 40% de glucose dans 38 à 86 parties d'eau et en ajoutant 1 à 4% d'acide borique prétend qu'il se forme la combinaison suivante:

$$Ca(C^6H^{11}O^7)^2\ B^2O^3H^2O$$

Le phosphate monosodique donne des solutions contenant jusqu'à 7,26% de gluconate sous forme d'un sel double.

$$PO^4H^2Na,\ 2H^2O(C^6H^{11}O^7)^2Ca$$

Des teneurs de 1,25% de borate de sodium et de 1% de borate de calcium donnent le même résultat. Les solutions neutres, stabilisées à l'aide de l'un de ces quatre corps et stérilisées après flaconnage par un séjour de 30 minutes répété deux ou trois fois dans un courant de vapeur d'eau (ces stérilisations successives devant s'effectuer à un intervalle de 24 heures) restent limpides, ne subissent que de faibles variations de PH et fournissent des résultats satisfaisants lors des essais biologiques. Il faut veiller à ce que la stérilisation des solutions de gluconate de calcium ne s'effectue pas à une température supérieure à 100° car à 120° par exemple la solution reste limpide et incolore mais le produit peut être alors l'objet de graves altérations.

Nous venons de voir au début de ce chapitre l'action des alcalis (chaux et baryte) sur le glucose et le lévulose. Powell (51) envisage la potasse et la soude et précise les quatre points suivants:

1° Ces deux sucres s'unissent avec les alcalis (KOH, NaOH) en proportions équimoléculaires pour former des composés fortement dissociés en leurs composants par l'eau; le degré de cette hydrolyse est du même ordre de grandeur pour les deux sucres.

2° Les vitesses de décomposition de ces sucres par la soude sont égales; cette égalité est probablement due à une décomposition préliminaire rapide des sucres en une autre substance qui se décompose alors plus lentement pour former des sels d'acides variés.

3° Le coefficient vitesse pour la décomposition du dextrose par les alcalis dépend très peu de la concentration du dextrose libre, il dépend de la concentration des ions OH libres sans lui être exactement proportionnelle.

4° En présence d'un excès d'alcali, 90% du sucre disparaît après un chauffage prolongé à 50°.

Après le glucose et le lévulose voyons ce que nous donne la littérature sur le maltose. L. Kond (52) nous montre l'action des hydrates métalliques suivants: Pb $(OH)^2$, Mg $(OH)^2$, Ca $(OH)^2$, Sr $(OH)^2$ et Ba $(OH)^2$ à diverses températures, en quantité, à des concentrations variables sur des solutions de maltose à 10 et 20%. Cette action est d'autant plus forte que l'hydrate est plus dissocié, la solubilité de celui-ci dans l'eau n'intervient sensiblement pas, car les bases insolubles comme Pb $(OH)^2$ se dissolvent presque complètement dans les solutions sucrées. La quantité joue un rôle prépondérant, si celle-ci est suffisante, le maltose est rendu totalement inactif, sinon la réaction s'arrête dès que tous les ions OH libres ont été utilisés et le pouvoir rotatoire reste stationnaire. La chaleur augmente considérablement la vitesse de décomposition: le milieu prend une coloration d'autant plus foncée que la réaction est plus énergique.

L'auteur étudie ensuite les produits de la réaction. L'hydrolyse par la baryte fournit tout d'abord du dextrose, l'action est rapide et elle est la cause de la brusque diminution du pouvoir rotatoire.

Le dextrose est ensuite transformé en un mélange inactif de lévulose, mannose, dextrose et glucose; cette transforma-

tion est lente. Aussi l'inactivité optique est-elle tardivement atteinte. En dehors de ces sucres il se forme du gaz carbonique de l'acide lactique et divers acides à poids moléculaires élevés.

Comment explique-t-on la formation des combinaisons calciques des sucres? Les avis sont partagés. Suivant les auteurs, il est attribué aux sucres les fonctions d'un alcool et les sucrates sont considérés comme des alcoolats avec élimination d'eau. Cette opinion est adoptée par Tschitschibabine (53). Les sucrates sont aussi quelquefois considérés comme de simples combinaisons d'addition. Dans ce cas les auteurs reconnaissent aux sucres le caractère neutre. Plus récemment certains chimistes ont reconnu au sucre le caractère d'acide faible: mono ou diacide suivant les auteurs. Euler (54) est partisan de cette thèse. Il a démontré que l'aldéhyde formique se comportait comme un acide faible dont la constante de dissociation est 1.10^{-14} à 0° et forme des sels avec les alcalis avec élimination d'ions OH. Les anhydrides d'aldéhyde seraient également des acides. D'après l'auteur, le *d*-glucose et le *d*-fructose seraient également des aldéhydes à propriétés acides. L'amidon soluble lui-même n'échapperait pas à cette règle. En effet John Simpson et J. Monteath Guthrie (55) prétendent que l'amidon soluble purifié présente des propriétés d'un acide extrêmement faible. Il est capable de donner des ions négatifs sous l'influence d'autres fortement positifs.

C'est cette dernière hypothèse que nous faisons nôtre. La réversibilité des combinaisons calciques des sucres démontrée dans la suite de notre travail nous fortifie encore dans cette opinion. C'est pourquoi nous avons entrepris la mesure des constantes de dissociation des sucres par la méthode des coefficients tampons.

10° *Amidon soluble.*

L'amidon soluble ou amylodextrine est une poudre pseudo-cristalline presque insoluble dans l'eau froide: de 1 à 12,5%. Sa solubilité par contre est grande dans l'eau chaude avec formation de liqueur limpide donnant après

refroidissement un dépôt de sphérocristaux. Le pouvoir rotatoire spécifique est d'après Brown de + 202°, d'après Salomon de + 190° et d'après Héron de + 216°.

Suivant Tanret, la rotation spécifique diminue avec la concentration et n'est plus que de 185° pour les solutions à 1%.

11° *Dextrine blanche.*

La dextrine blanche ou achroodextrine désigne la variété de dextrine, qui ne se colore plus par l'iode. Musculus et Gruber distinguent trois sortes d'achroodextrine, qu'ils dénomment α, β et γ et dont les pouvoirs rotatoires spécifiques sont respectivement + 210°, + 190° et + 150°. Bondonneau en compte deux seulement avec comme pouvoir rotatoire + 176° et + 164°.

TROISIEME PARTIE

ETUDE EXPERIMENTALE.

I. — DOSAGE DES SUCRES.

Ce dosage fut fait sur la solution aqueuse pure soit par la méthode polarimétrique en tenant compte des facteurs de correction (concentration et température), soit par la méthode de BERTRAND.

II. — DOSAGE DE LA CHAUX.

Rappelons brièvement les différents modes de dosages du calcium dont certains nous ont servis à contrôler nos résultats acquis par la méthode conductométrique.

a) Dosages gravimétriques .

1° Sous forme de CaO (après transformation de l'oxalate).

2° Sous forme de SO^4Ca en milieu alcoolique.

3° Sous forme de picrolonate de calcium.

b) Dosage volumétrique.

Il s'effectue par précipitation du calcium en oxalate de calcium. On dose alors l'acide oxalique non combiné avec une solution titrée de permanganate de potassium.

c) Méthode colorimétrique.

On dose la chaux à l'état d'oléate colloïdal coloré en jaune.

d) Méthode alcalimétrique.

1° La chaux combinée aux différents sucres peut se doser alcalimétriquement. Nous avons employé une microburette contenant de l'acide chlorhydrique $\frac{N}{10}$ ou $\frac{N}{100}$ suivant la teneur en chaux.

Nous aurions pu prendre un autre acide pourvu qu'il ne précipite pas l'ion calcium comme l'acide oxalique par exemple. Le terme de la réaction était annoncé par le virage d'un indicateur coloré: la phénolphtaléine.

2° Le dosage par conductométrie exige un appareillage décrit par M. Henny (56). Le principe en est le suivant: on suit la variation de la conductivité d'une solution d'un électrolyte en fonction de la quantité d'une solution d'un autre électrolyte (réactif) ajoutée. On peut également appliquer cette méthode quand il y a:

a) saturation entre 1 ou plusieurs acides par 1 ou plusieurs bases.

b) Précipitation d'un ion de la solution à doser.

c) Formation de complexes.

Nous avons employé les deux premières méthodes pour faire l'essai de l'appareil et principalement de la cellule conductométrique. Nous avons pris 1 cc. de solution NaOH N et 1 cc. d'une solution HCl N.

Nous avons obtenu la courbe n° II. Nous avons alors opéré avec des laits de chaux volumétriquement puis conductométriquement. Nous avons obtenu des courbes III et IV, sachant qu'un centicube d'acide chlorhydrique N correspond à 2,8 milligrammes de CaO. Les résultats volumétriques con-

cordaient avec ceux donnés avec la méthode conductométrique. La courbe IV met en évidence l'influence de CO^2 sur de petites quantités de chaux, c'est le point N' qui correspond à la saturation de la chaux libre et des traces

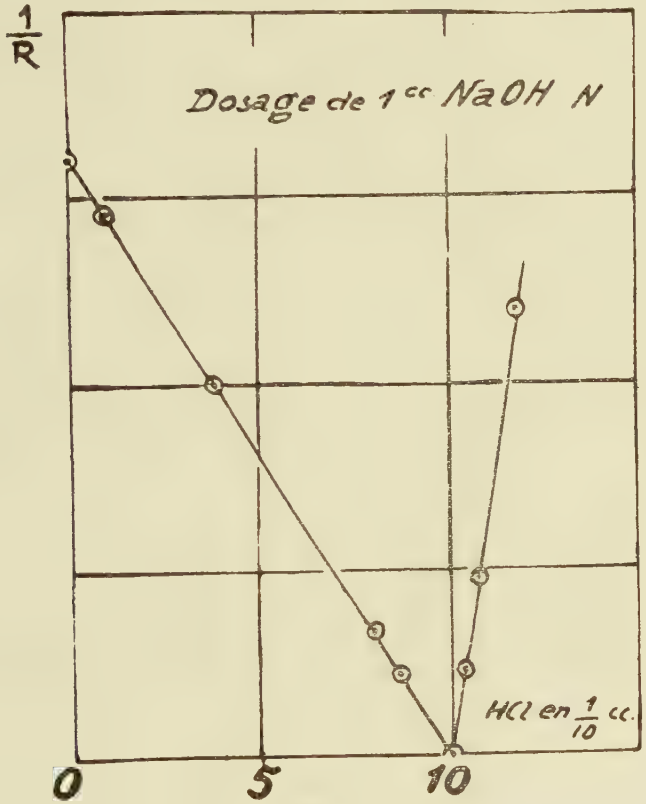


Figure 2

de chaux carbonatée, le point N correspondant à la neutralisation de la chaux libre seule.

Nous avons répété la même opération avec une solution de chlorure de calcium contenant environ 1 milligramme de chlorure de calcium anhydre par cm^3. Le dosage a été effectué par l'acide oxalique à environ 1%. Nous avons alors la courbe n° V. Nous avons titré la quantité de chlorure de calcium par la méthode Charpentier-Volhardt et l'acide

oxalique par une solution de soude N. Nous avons adopté cette microméthode parce qu'elle est d'un emploi commode

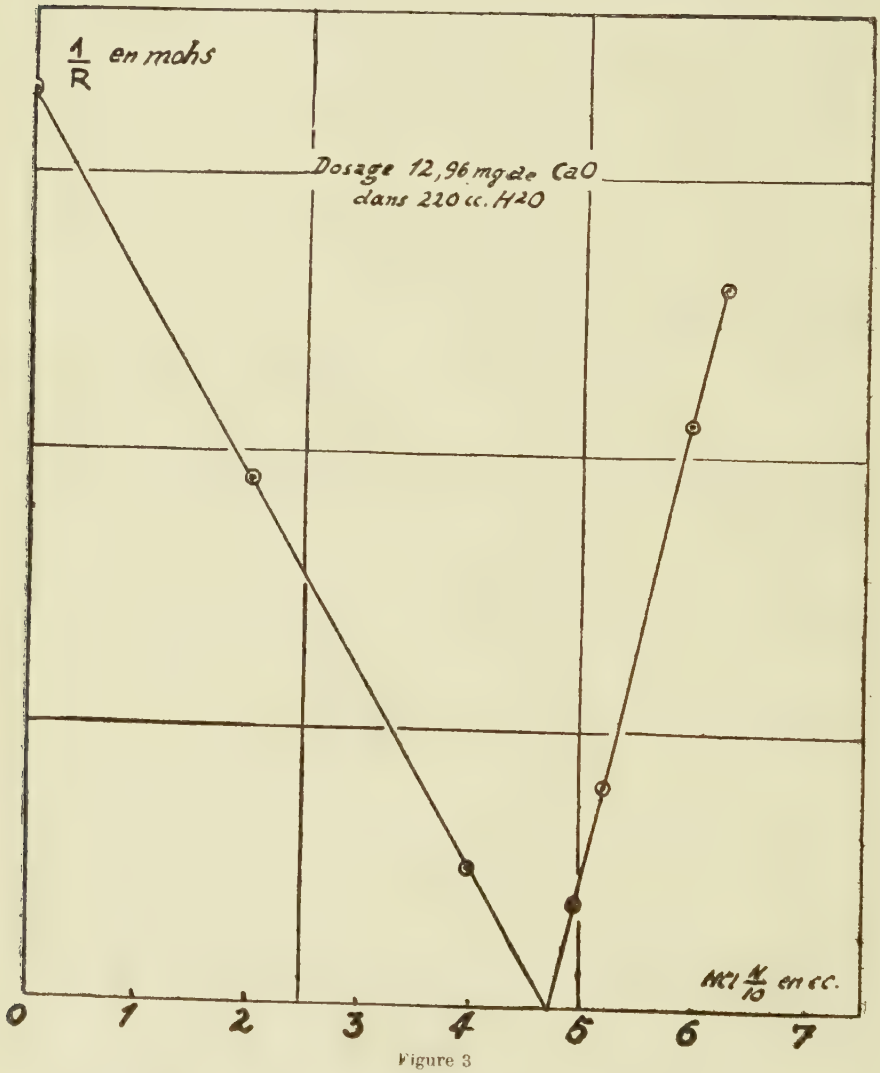


Figure 3

et qu'elle permet de doser avec toute la précision désirable quelques milligrammes de CaO.

Pour faire les mesures optiques nous nous sommes servi du polarimètre de Yvon et Jobin décrit par J. Julien (57).

et A. Levy (58) ainsi que de l'électrode à hydrogène. La seule modification que nous ayons entreprise dans l'appareillage consiste dans le changement de l'électrodialyseur employé

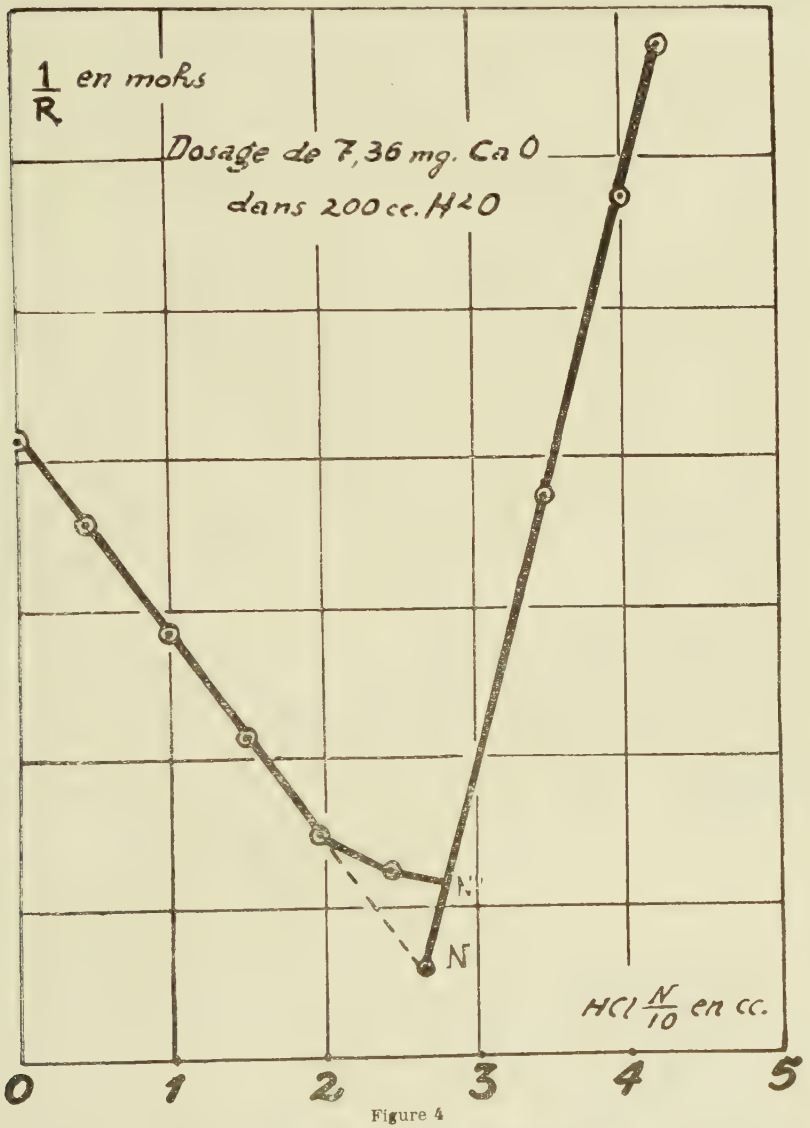


Figure 4

par notre prédécesseur. Cet appareil, représenté fig. VI, est composé de 4 anneaux superposés: A B C D. L'anneau A entoure un récipient cylindrique muni d'un couvercle et à

double fond. C'est dans ce récipient qu'on met la chaux à purifier. Ensuite vient l'anneau B qui est très mince. Entre A et B on intercale une grille en platine, sous B est placée une membrane dialysante (papier de cellophane). Enfin entre C (très mince) et D se trouve une deuxième grille en platine.

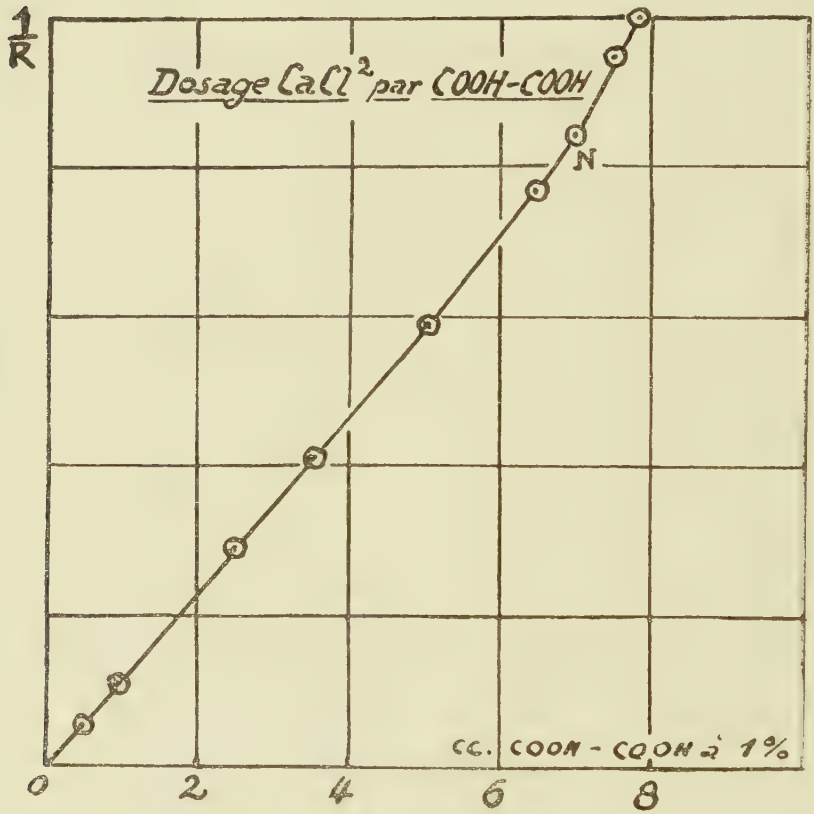


Figure 5

Le dernier anneau D de caoutchouc repose sur une lame de verre. Le tout est maintenu en contact pour éviter les fuites par deux plaques de bois serrées par 4 vis. Sous la membrane dialysante circule un courant d'eau distillée amené par un petit tube latéral passant par l'anneau D. Le courant sort également à travers D grâce à un autre tube latéral terminé par un tube en caoutchouc que l'on peut fermer par une pince. Le tube abducteur est relié à la source d'eau distillée

par un tube en caoutchouc assez long pour permettre l'agitation du dialyseur, agitation dont nous parlerons dans un instant. L'eau distillée fut changée toutes les heures environ.

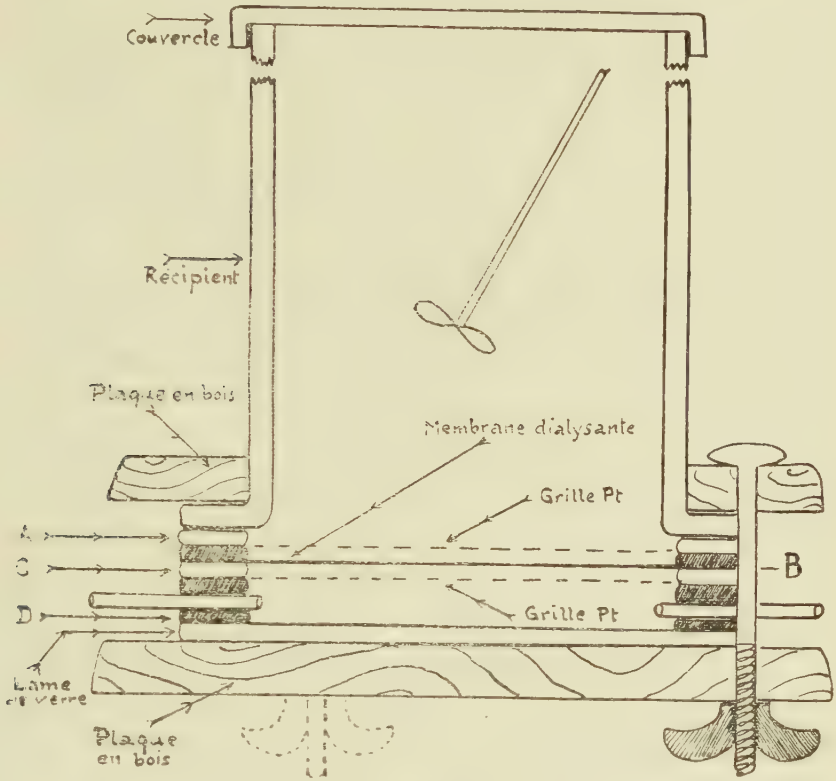


Figure 6

La grille de platine supérieure est reliée au pôle — d'un accumulateur de deux volts. La deuxième grille est reliée au pôle +. Au moyen d'une résistance placée en série on règle le courant total à 50 milliampères. Il y a décomposition du chlorure de sodium en chlore qui va au pôle + et on enlève ainsi toute trace de chlorure en évitant de carbonater la chaux. Le dialyseur ainsi constitué est placé dans un agitateur mécanique mû par un petit moteur électrique. L'emploi de cet agitateur fut nécessaire car le dépôt compact de la chaux sur la grille arrêtait le courant et sur le papier de

cellophane empêchait la dialyse. Une précaution à prendre lors du montage de l'appareil consiste à vaseliner les bords des caoutchoucs pour empêcher les fuites. Il ne faut pourtant pas exagérer ce vaselinage, car lors du serrage des vis la pression exercée fait glisser l'un sur l'autre les caoutchoucs qui se déforment et le dialyseur ne reste pas étanche. Nous avons aussi à donner l'explication de l'emploi de deux anneaux minces B et C. C'est afin que les deux grilles ne soient pas trop éloignées l'une de l'autre et que par conséquent la résistance liquide qui les sépare ne soit pas trop forte vis-à-vis de la tension continue dont nous disposions.

Notre chaux fut toujours préparée par double décomposition entre une solution concentrée de soude et une solution de chlorure de calcium. La purification fut faite d'abord par décantation avec de l'eau distillée bouillie puis ensuite avec notre électrodialyseur pendant 6 heures.

L'absence de chlorures était vérifiée par le nitrate d'argent. La chaux était renouvelée fréquemment afin d'éviter sa carbonatation.

III. — ETUDE DE LA REVERSIBILITE.

Pour que le calcul ultérieur des constantes de dissociation soit valable, il faut que le pouvoir tampon calculé d'après nos courbes soit relatif à un équilibre de dissociation réversible. C'est ce que nous allons nous efforcer de démontrer dans ce qui suit. Notre technique opératoire a consisté à faire des solutions de concentrations variables (N/10, N/4 etc...), suivant le plus ou moins grand pouvoir rotatoire du sucre. Dans tous les cas, nous avons évité les solutions trop concentrées, car, comme nous le verrons par la suite, nous devons leur ajouter de la chaux et filtrer très rapidement. Or, certaines solutions calciques trop concentrées ensuite sont visqueuses et filtrent lentement (lactose par exemple). Nous avons employé des tubes polarimétriques de 2,2 décim., 4,95 décim. et même de 1 mètre pour augmenter la grandeur de la lecture polarimétrique diminuer l'erreur relative et aussi par la suite pour apprécier plus facilement les différences entre les variations du pouvoir rotatoire qui devien-

nent plus grandes avec un grand tube. Malheureusement certaines solutions sucrées absorbent la lumière et un tube trop long ne la laisse passer qu'insuffisamment pour faire de bonnes lectures. Quoi qu'il en soit, nous n'avons jamais jugé nécessaire d'employer des tubes de plus de 1 mètre de long pour éviter une filtration trop longue après l'addition de chaux. C'est donc par tâtonnement que nous avons essayé de satisfaire à toutes ces conditions pour obtenir les résultats les meilleurs.

Pour montrer que l'équilibre de dissociation est bien réversible, nous avons opéré comme il suit:

Une solution aqueuse d'un sucre est additionnée d'une quantité connue de chaux: on a donc le sucrate de chaux. Puis nous ajoutons de l'acide chlorhydrique en quantité exactement calculée pour saturer la chaux; nous arrivons donc au mélange: solution sucrée plus solution de chlorure de calcium.

Si l'équilibre du sucrate de chaux ne correspond pas à une simple dissociation, nous observons que le retour à l'état de solution neutre s'accompagne d'une grande variation du pouvoir rotatoire. (C'est en réalité ce qu'on observe si le sucrate de chaux est conservé plusieurs heures en solution.) Si au contraire la combinaison sucre plus chaux n'entraîne pas une altération de la molécule de sucre, nous devons retrouver le pouvoir rotatoire initial; c'est bien ce que l'expérience confirme comme on va le voir plus bas. Des écarts de l'ordre du degré après une variation du pouvoir rotatoire de plus de dix degrés par formation de sucrate de chaux sont attribuables à l'«effet de sel», c'est-à-dire à l'influence du chlorure de calcium sur le sucre.

Prenons par exemple le glucose. Nous avons fait une solution N/2 dont nous avons examiné une partie au polarimètre après l'avoir diluée de moitié dans un tube de 1,95 décimètres. A l'autre partie, nous avons ajouté un lait de chaux et de l'eau afin de la diluer de moitié également. Ce mélange bien agité est filtré rapidement (car pour la plupart des sucres le pouvoir rotatoire diminue avec le temps) et immédiatement examiné au polarimètre. Nous faisons alors

un dosage approximatif de la chaux combinée au sucre avec une solution ClH N. Connaissant le volume de notre tube polarimétrique nous savons alors la quantité approximative de cet acide nécessaire pour neutraliser la chaux. Cette neutralisation est faite par la méthode à la touche avec la phénolphtaléine comme indicateur. Nous employons cette méthode plus rapide que celle par conductométrie, non nécessaire ici, car les quantités de chaux à neutraliser sont assez importantes et ne nécessitent pas une microméthode. Le dosage approximatif de la chaux a son importance car il évite un trop long tâtonnement et de plus une perte de solution due à de trop nombreux essais, perte qui peut devenir appréciable surtout dans le cas où le volume de la solution est réduit (tube de 2,2 décimètres).

Il faut éviter un excès d'acide qui peut avoir une influence sur le pouvoir rotatoire du sucre (lévulose). La neutralisation étant donc exactement opérée nous avons fait une lecture du pouvoir rotatoire de notre solution. Toutes nos mesures optiques ont été faites en utilisant successivement comme source de lumière les raies jaunes du sodium (J. Na) jaunes de la lampe à mercure (J. Hg) et vertes de cette même lampe (V. Hg). Voici les résultats obtenus avec le glucose:

	J. Na	V. Hg	J. Hg
Glucose N/4	11,6	13,75	12,15
Glucose + CaO	9,1	10,7	9,45
Glucose + $CaCl_2$	10,8	12,8	11,4

La concentration de la solution est de $c = \frac{180}{4}$ ‰

et nous avons d'après la loi de Biot:

$$\left| \alpha \right| = \frac{\alpha \ 41000}{4,95 \ \ 180} = \alpha \ 4,48$$

où $[\alpha]$ est le PRS. du sucre et α le nombre de degrés lus.

Il suffira donc de multiplier les nombres précédemment trouvés dans les deux premières séries de lectures par 4,48 pour avoir le PRS de nos solutions. Il y a une légère correction à faire en ce qui concerne les lectures faites après addition de HCl N. En effet, il faut tenir compte de la dilution produite par cet HCl N. Ainsi dans le cas de notre solution de glucose nous avons dû employer 3 cc. de HCl N pour neu-

traliser 80 cc. de solution contenus dans le tube de 4,85 décimètres. Nous avons donc une dilution dans le rapport de $\frac{80}{77}$ c'est-à-dire de $\frac{96,2}{100}$ et le PRS est de:

$$\rho = \frac{\alpha \times 4.\ 10^{-5}}{4,95 \times 180 \times 96,2} = \alpha.\ 4,46$$

Les calculs faits nous avons trouvé les résultats suivants:

λ	[α]		Δα	Ecarts
J. Hg	54°,4	glucose		
»	42°,33	glucose + CaO	12°,07	
»	53°,1	glucose + $CaCl^2$		—1°,3
J. Na	51°,96	glucose		
»	40°,77	glucose + CaO	11°,19	
»	50°,33	glucose + $CaCl^2$		—1°,63
V. Hg	61°,6	glucose		
»	47°,94	glucose + CaO	13°,66	
»	59°,65	glucose + $CaCl^2$		—1°,94

Nous voyons que pour toutes les radiations utilisées nous trouvons que le pouvoir rotatoire après addition de HCl N remonte à sa valeur primitive. Il y a donc réversibilité. Ce point fortifie encore cette théorie que les sucres se comportent comme des acides faibles et par conséquent sont déplacés par les acides forts tels que HCl.

Pour les autres sucres nous ne répéterons pas tous les calculs faits pour le glucose, nous nous contenterons de donner les résultats que voici:

1° *Solution de galactose N/10.*

λ	[α]		Δα	Ecarts
J. Na	80°,6	galactose		
»	74°	galactose + CaO	6°,6	
»	80°	galactose + $CaCl^2$		0°,6
J. Hg.	83°,4	galactose		
»	77°,28	galactose + CaO	6°,12	
»	82°,73	galactose + $CaCl^2$		0°,67
V. Hg	94°	galactose		
»	89°	galactose + CaO	5°	
»	93°,7	galactose + $CaCl^2$		0°,3

2° *Solution de lévulose N/10.*

λ	[α]		Δα	Ecarts
J. Na	—90°,7	lévulose		
»	—47°,6	lévulose + CaO	43°,1	
J. Hg	—95°,2	lévulose + $CaCl^2$		1°,5
»	—89°,2	lévulose		
»	—49°,3	lévulose + CaO	45°,9	
»	—93°,6	lévulose + $CaCl^2$		1°,6
V. Hg	—106°,4	lévulose		
»	—56°	lévulose + CaO	50°,4	
»	—106°	lévulose + $CaCl^2$		0°,4

3° *Solution de mannose N/10.*

λ	[α]		Δα	Ecarts
J. Na	14°,33	mannose		
»	5°,74	mannose + CaO	8°,59	
»	14°,35	mannose + $CaCl^2$		0°,02
J. Hg	15°,34	mannose		
»	6°,72	mannose + CaO	8°,62	
»	15°,37	mannose + $CaCl^2$		0°,03
V. Hg	16°,8	mannose		
»	8°,4	mannose + CaO	8°,4	
»	16°,96	mannose + $CaCl^2$		0°,16

4° *Solution de lactose N/8.*

λ	[α]		Δα	Ecarts
J. Na	52°,7	lactose		
»	50°,2	lactose + CaO	2°,5	
»	52°,2	lactose + $CaCl^2$		—0°,5
J. Hg	54°,8	lactose		
»	52°,4	lactose + CaO	2°,4	
»	54°,1	lactose + $CaCl^2$		—0°,7
V. Hg	51°,7	lactose		
»	58°,8	lactose + CaO	2°,9	
»	61°,2	lactose + $CaCl^2$		—0°,5

5° *Solution de maltose N/4.*

λ	[a]		Δa	Ecarts
J. Na	126°,25	maltose		
»	118°,4	maltose + CaO	7°,85	
»	126°,3	maltose + $CaCl^2$		0°,05
J. Hg	131°,5	maltose		
»	123°,72	maltose + CaO	7°,78	
»	131°,8	maltose + $CaCl^2$		0°,3
V. Hg	148°,98	maltose		
»	140°,13	maltose + CaO	8°,85	
»	149°,52	maltose + $CaCl^2$		0°,54

6° *Solution de saccharose N/4.*

λ	[a]		Δa	Ecarts
J. Na	66°,5	saccharose		
»	64°,6	saccharose + CaO	1°,9	
»	66°,53	saccharose + $CaCl^2$		0°,03
J. Hg	67°	saccharose		
»	64°,8	saccharose + CaO	2°,2	
»	67°	saccharose + $CaCl^2$		0°
V. Hg	75°,61	saccharose		
»	73°,28	saccharose + CaO	2°,38	
»	75°,79	saccharose + $CaCl^2$		0°,15

7° *Solution d'amidon soluble N/80.*

λ	[a]		Δa	Ecarts
J. Na	145°,4	amidon soluble		
»	125°	amidon soluble + CaO	20°,4	
»	146°	amidon soluble + $CaCl^2$		0°,6
J. Hg	151°,4	amidon soluble		
»	130°	amidon soluble + CaO	21°,4	
»	152°,7	amidon soluble + $CaCl^2$		1°,3
V. Hg	169°,4	amidon soluble		
»	151°,4	amidon soluble + CaO	17°,8	
»	171°,3	amidon soluble + $CaCl^2$		1°,9

8° *Solution de dextrine blanche à 4‰.*

Le poids moléculaire de la dextrine n'étant pas bien défini nous avons employé une solution à quatre pour mille.

λ	[α]		Δα	Ecarts
J. Na	51°,9	dextrine blanche		
»	47°,1	dextrine blanche + CaO	4°,8	
»	51°,8	dextrine blanche + $CaCl^2$		—0°,1
J. Hg	52°,5	achrodextrine	5°	
»	47°,5	achrodextrine + CaO		—0°,3
»	52°,2	achrodextrine + $CaCl^2$		
V. Hg	57°,5	achrodextrine	5°	
»	52°,5	achrodextrine + CaO		—0°,1
»	57°,4	achrodextrine + $CaCl^2$		

où l'on voit que pour certains sucres tels que le maltose, le mannose et le saccharose les écarts sont insignifiants puisqu'inférieurs à 0°,06 donc de l'ordre des erreurs expérimentales. Pour les sucres présentant des écarts assez grands tels que le glucose (—1°,3) et le lévulose (1°,5) Δα est également assez fort (12°,07) et (43°,1); l'erreur relative n'est donc pas trop élevée: toujours de l'ordre des erreurs expérimentales.

Nous n'avons pas étudié la réversibilité de l'érythrite ce sucre ne présentant pas de pouvoir rotatoire, ni de la mannite qui en présente un trop faible. Cependant nous avons admis qu'ils se conduisaient comme les autres sucres et que nous pouvions calculer leur constante de dissociation d'après la méthode des coefficients tampons.

La conclusion qui se dégage de ces expériences est la suivante: à condition d'opérer assez vite pour faire les mesures (dans moins d'une heure par exemple) et pour des liqueurs pas trop chargées en chaux, la combinaison sucrate de chaux n'altère pas la molécule de sucre. Nous admettrons donc que l'alcalinité de la solution de sucrate est due à la dissociation. Si nous écrivons le sucrate sous forme de sel partiellement ionisé, nous admettrons que ceci n'est valable que pour les solutions étendues, et que l'équilibre ionique n'est

pas indéfiniment stable en raison de l'altération de la molécule de sucre.

IV. — ETUDE DU PH DES SOLUTIONS SUCREES EN PRESENCE DE CHAUX.

Voici quel a été le principe de notre technique expérimentale. Pour le saccharose nous avons opéré comme M. Henny, c'est-à-dire que nous avons porté le flacon contenant la solution de saccharose pur et ceux additionnés de quantité croissante de chaux à la glacière pendant 36 heures à une température de 2-3°. Pour nos autres sucres nous avons préparé des solutions deux fois plus concentrées que celles que nous voulions étudier et nous avons dilué de moitié la première solution avec de l'eau distillée et les autres avec de l'eau distillée additionnée de lait de chaux. Ainsi on évite la dilution, si petite soit elle, due à l'addition de chaux et il est également plus facile ainsi d'ajouter aux solutions des quantités de chaux croissant d'une manière continue. Les derniers flaçons contenant toujours un excès de chaux ont toujours été filtrés rapidement avant de faire les mesures. La rapidité des mesures a une grande importance, les solutions s'altérant ce qui est quelquefois visible par leur jaunissement et leur PH pouvant s'en trouver modifié.

Les mesures ont été faites à 20° et répétées chacune une deuxième fois pour contrôle. L'écart entre les mesures ne dépassait jamais 3 millivolts et le potentiel final s'établissait environ au bout d'un quart d'heure. Voici les résultats obtenus:

1° Solution de saccharose N/100 (3,42 gr. par litre)

Chaux	0,1	0,2	0,32	0,7	1,2	gr. ‰
PH	11,6	11,8	11,9	12,25	12,5	

La quantité de chaux maxima est seulement de 1,2 gr.; nous avons pensé qu'on pourrait croire qu'il y a une simple dissolution de la chaux dans l'eau, mais il n'en est rien, car une eau de chaux saturée dans les mêmes conditions (même chaux et même température) contient seulement 1,1 gr. de chaux. De plus les PH sont changés. Voici les résultats obte-

nus avec de l'eau de chaux de plus en plus concentrée jusqu'à saturation:

Chaux	0,14	0,28	0,55	0,9	1,10 gr. ‰
PH	11,8	12,1	12,3	12,6	12,75

Nous avons porté ces résultats sur le même graphique que la courbe précédente n° VII.

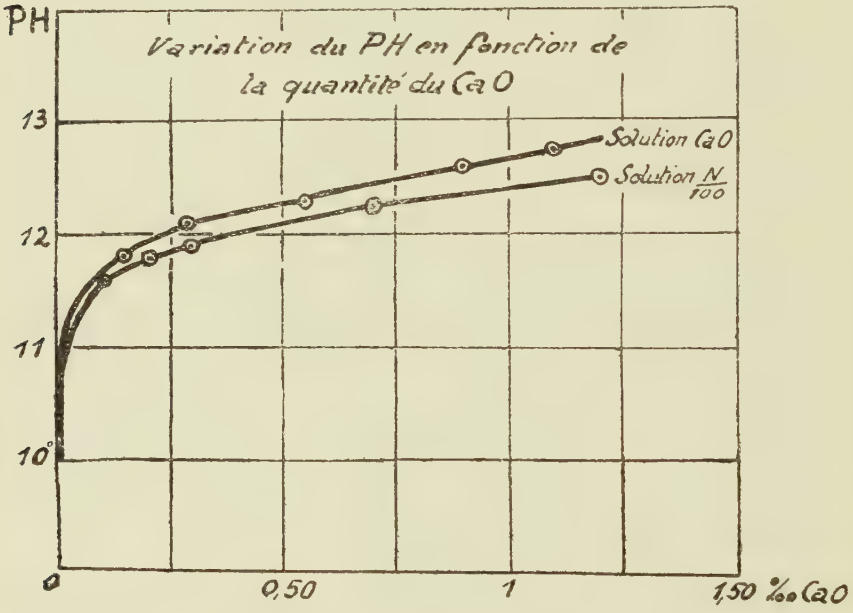


Figure 7

2° Solution de glucose N/10 (18 gr. par litre).

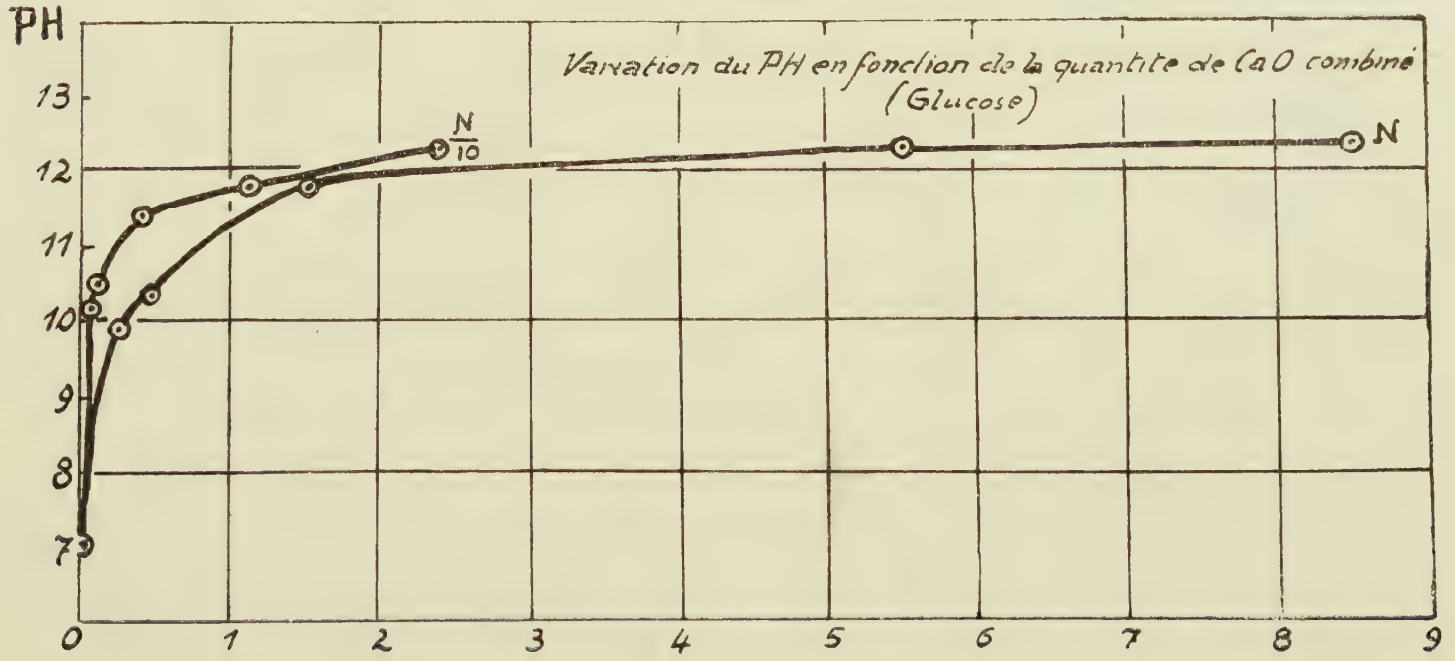
Chaux	0	0,02	0,07	0,42	1,12	2,40 gr. ‰
PH	6,9	10,2	10,5	11,4	11,75	12,3

3° Solution de glucose N (180 gr. par litre).

Chaux	0	0,24	0,48	1,50	5,50	8,50 gr. ‰
PH	7	9,9	10,3	11,75	12,25	12,3

Les résultats du glucose sont traduits par les deux courbes réunies par la figure n° VIII. En comparant les courbes on voit que pour des solutions de même concentration en CaO l'augmentation du PH est d'autant plus grande que la concentration est plus faible.

Figure 8


PH
13
12
11
10
9
8
7
0
1
2
3
4
5
6
7
8
9 ‰ CaO
N/10
N
Variation du PH en fonction de la quantité de CaO combiné
(Glucose)

4° Solution de lactose N/10 (36 gr. par litre).

Chaux	0,20	0,48	1,60	1,75	2,50	3,20	gr. ‰
PH	10,8	11,3	11,8	11,9	12,1	12,3	

5° Solution de maltose N/10 (36 gr. par litre).

Chaux	0,06	0,28	0,70	1,65	2,40	3,50	gr. ‰
PH	10,3	11	11,4	11,9	12,1	12,4	

6° Solution de lévulose N/10 (18 gr. par litre).

Chaux	0,1	0,50	1,15	1,75	2,40	2,50	gr. ‰
PH	10,3	11,4	11,7	12	12,2	12,3	

7° Solution de mannite N/10 (18,2 gr. par litre).

Chaux	0,12	0,25	0,65	0,90	1,26	1,47	gr. ‰
PH	11,6	11,95	12,2	12,3	12,4	12,5	

8° Solution de mannose N/20 (9 gr. par litre).

Chaux	0,03	0,16	0,25	1,30	1,47	2	gr. ‰
PH	9,6	10,7	10,9	11,8	12	12,3	

9° Solution de galactose N/10 (36 gr. par litre).

Chaux	0,06	0,50	1,25	1,75	2,25	3	gr. ‰
PH	10,3	11,2	11,8	11,9	11,95	12	

10° Solution d'érythrite N/10 (12,2 gr. par litre).

Chaux	0,03	0,05	0,25	0,40	1	1,20	gr. ‰
PH	10,7	11	11,6	11,9	12,3	12,4	

11° Solution d'amidon soluble N/100 (en prenant la formule $C^{18}H^{32}H^{16} = 504$).

Chaux	0,03	0,25	0,38	0,50	0,80	1	gr. ‰
PH	10,6	11,6	11,95	12,1	12,30	12,35	

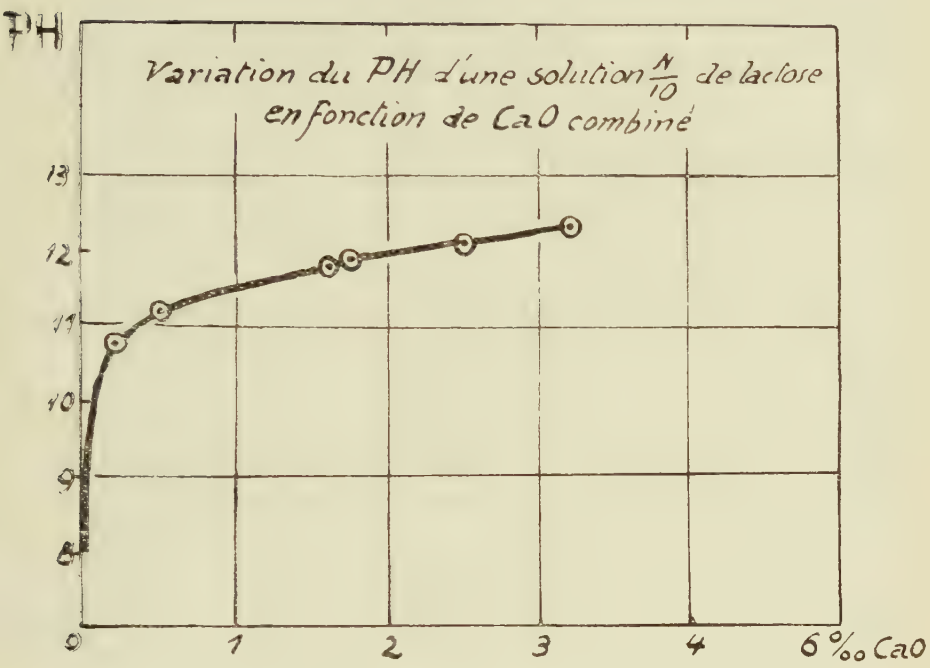


Figure 9

Ces résultats numériques sont portés sur les graphiques fig. IX, X, XI, XII, XIII, XIV, XV et XVI.

Le résultat obtenu dans le calcul de la constante de dissociation K avec une solution de saccharose N/100 est satisfaisant. C'est pourquoi nous avons employé en général les solutions N/10 des différents sucres.

Pour toutes nos courbes le PH augmente d'abord rapidement avec les premières additions de chaux, puis il augmente de moins en moins et semble tendre vers une limite quand la quantité de chaux ajoutée est grande. En comparant les courbes obtenues avec les sucrates, nous voyons que pour une même quantité de chaux le PH est toujours moins élevé que dans le cas de la solution de chaux pure. Nous pouvons en conclure que cet abaissement du PH d'une solution de chaux par l'addition d'un sucre prouve la diminution d'ionisation de la base donc la formation d'un composé. Nous

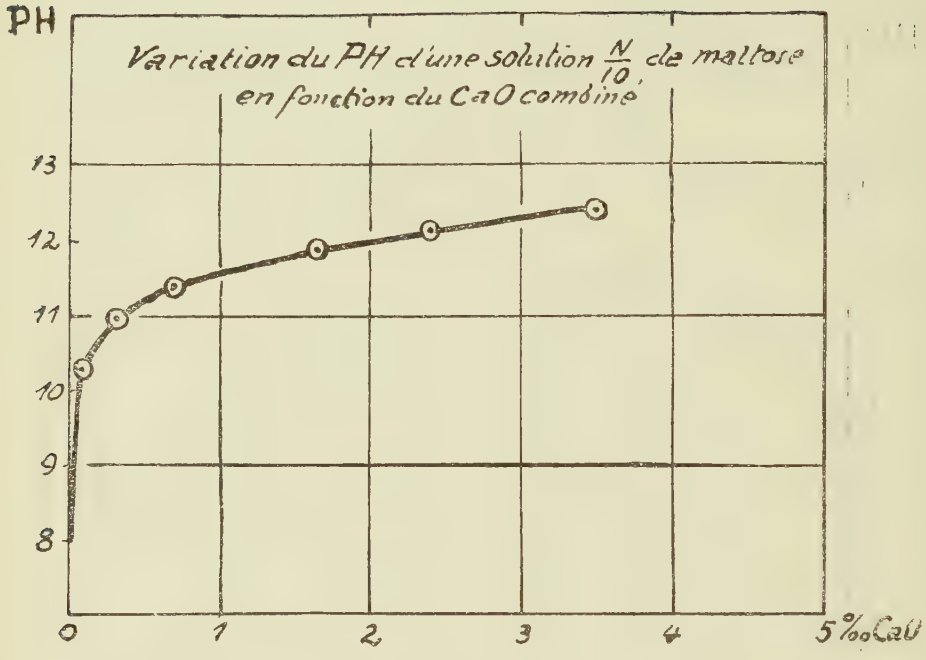


Figure 10

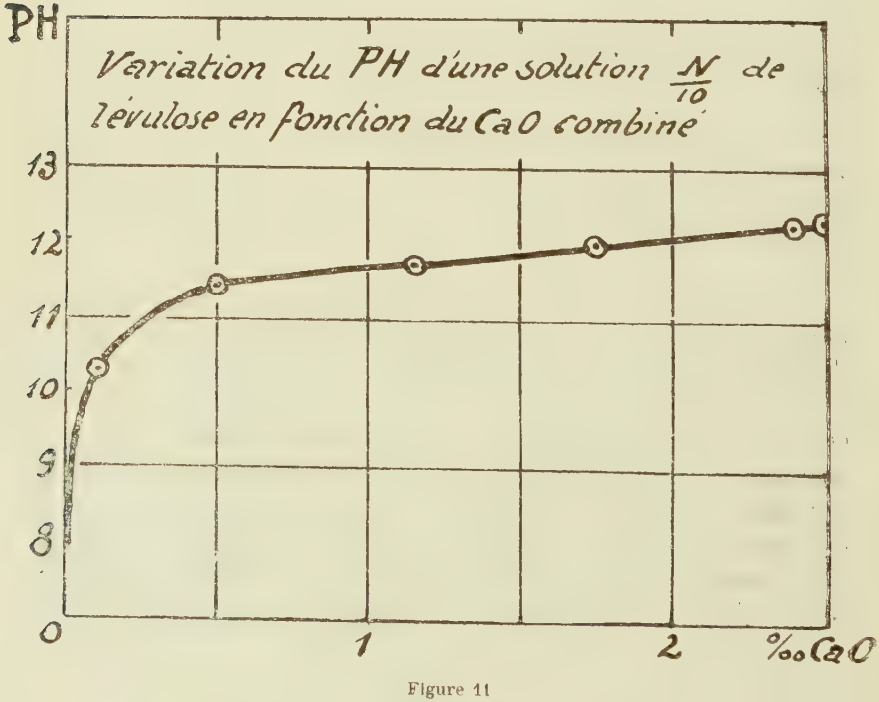


Figure 11

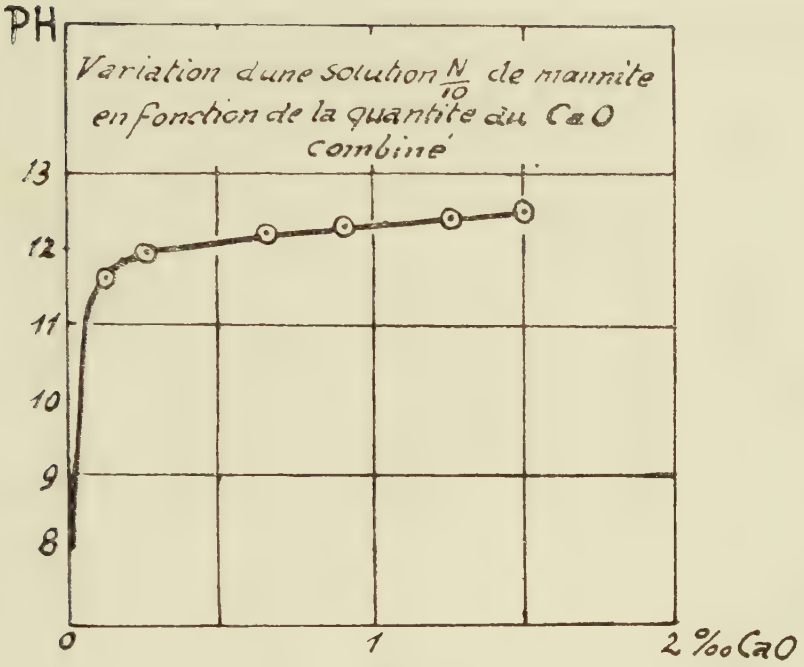


Figure 12

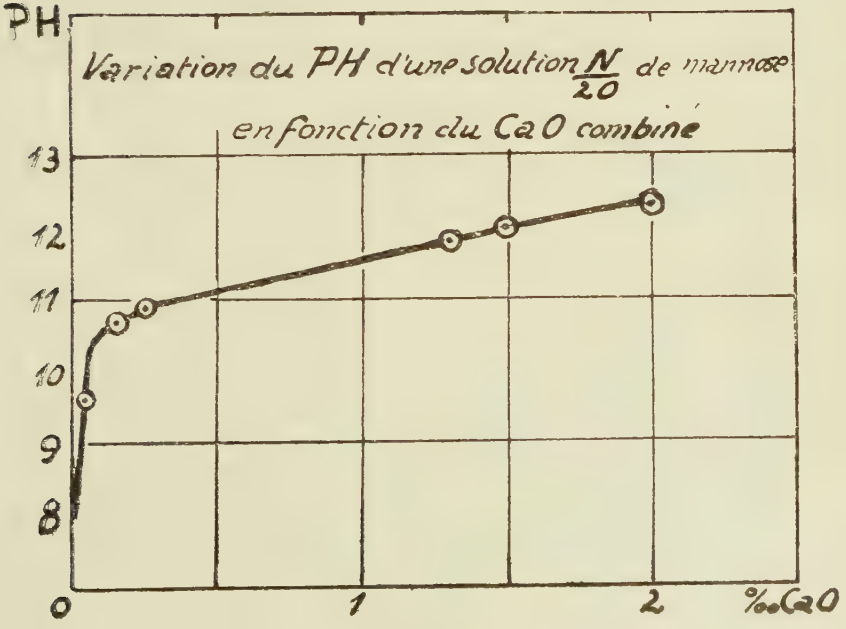


Figure 13

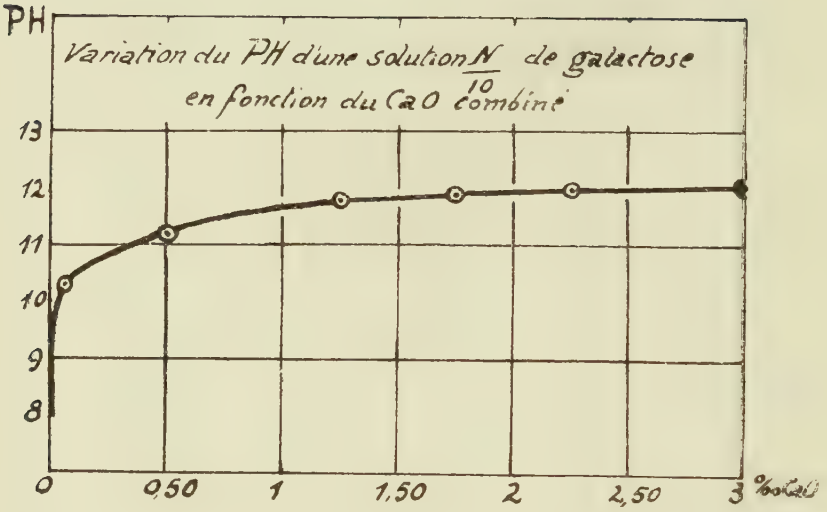


Figure 14

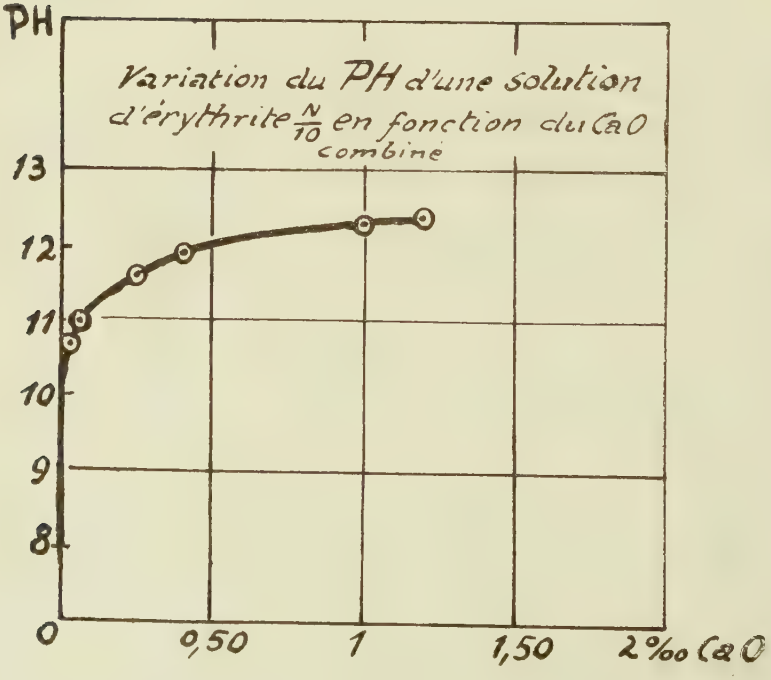


Figure 15

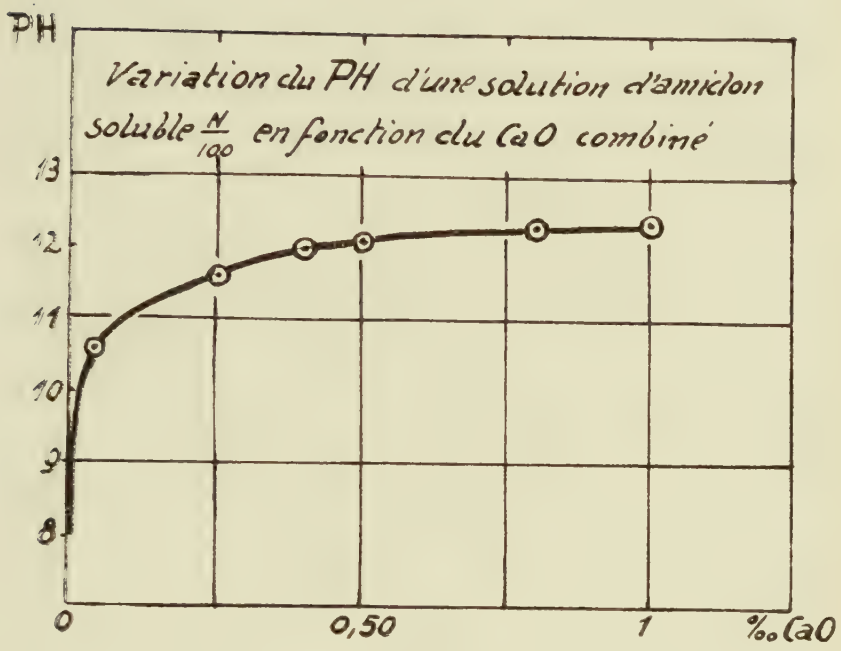


Figure 16

avons déjà énuméré les théories émises sur la composition de ce composé. Dans ce qui suit nous allons essayer de le mieux définir encore.

V. ETUDE DU POUVOIR ROTATOIRE SPECIFIQUE DU SACCHAROSE ET DU GLUCOSE EN PRESENCE DE CHAUX.

1° *Etude quantitative.*

Nous allons essayer maintenant de voir comment se traduit le phénomène avec des quantités variables de chaux et en même temps rechercher, grâce au diagramme de Darmois l'existence de plusieurs constituants dans la solution.

La technique de la préparation de nos solutions a été la même que celle employée pour les mesures de PH.

Nous avons utilisé plusieurs sources de lumière, à savoir:
la raie jaune d'une lampe à vapeur de sodium
(raie D) ..... 589 $\omega\mu$
la raie jaune d'une lampe à vapeur de mercure .. 578 $\omega\mu$
la raie verte d'une lampe à vapeur de mercure .. 546 $\omega\mu$

a) Solution de saccharose N/100.

Une précaution importante à ne pas négliger est un parfait rinçage du tube à l'eau distillée, pour enlever toutes traces de la solution précédente, puis à deux ou trois

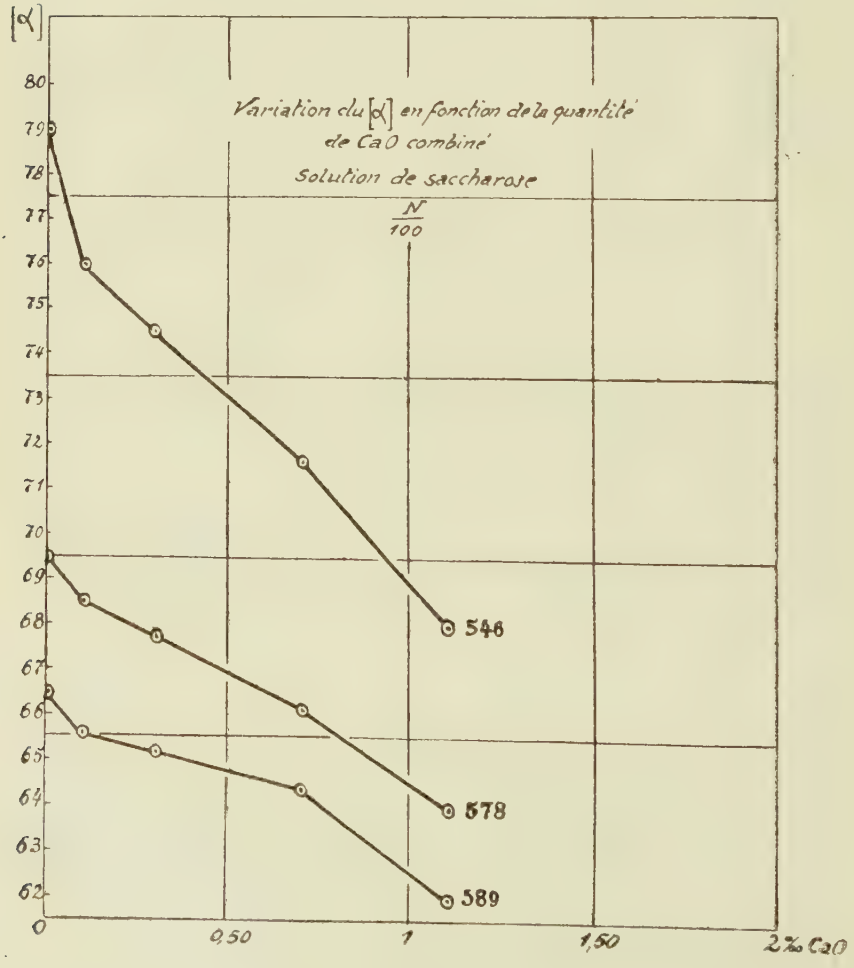


Figure 17

reprises avec la nouvelle solution à étudier pour enlever l'eau distillée adhérente au tube.

Voici pour le saccharose les résultats numériques de la variation du pouvoir rotatoire spécifique (PRS) en fonction de la quantité de chaux. Les mesures ont été faites à 20° :

Chaux	0	0,1	0,3	0,7	1,1 gr. ‰	
λ 589	66°,5	65°,6	65°,2	64°,4	62°	
578	69°,5	68°5	67°,8	66°,1	64°	[α]
546	79°	76°	74°,5	71°6	68°	

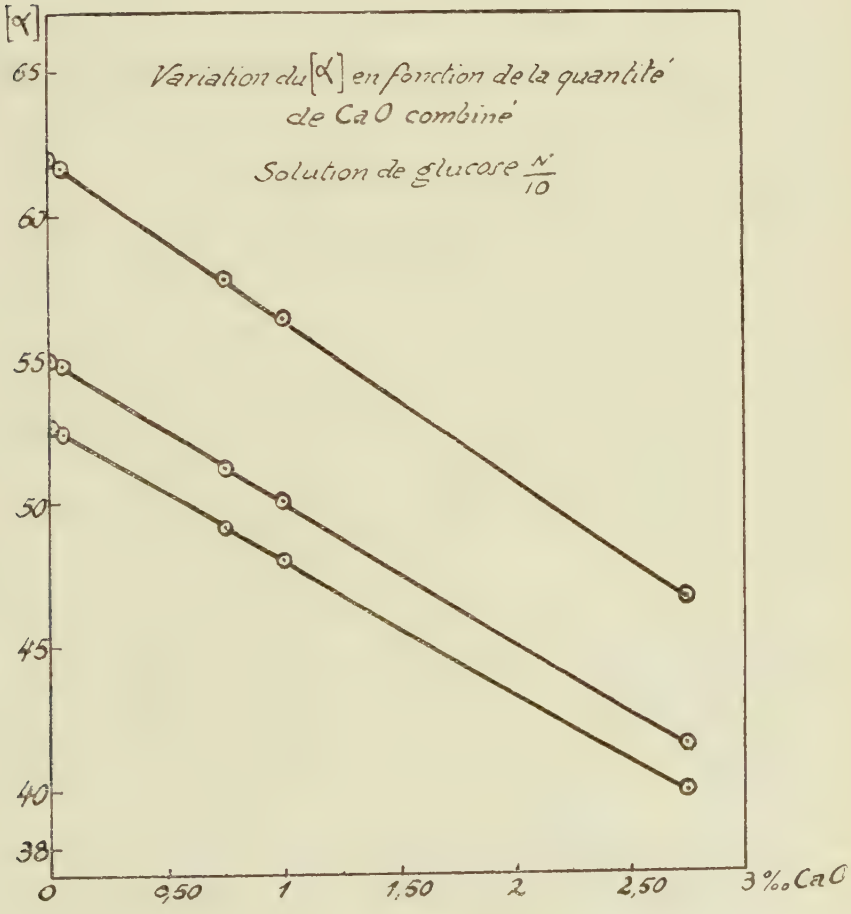


Figure 18

Nous avons porté ces résultats sur le graphique fig. XVII où la quantité de chaux combinée en gr. par litre est portée en abscisse et les PRS en ordonnées. D'une façon générale, la variation du P.R.S. se traduit sur une grande partie de la courbe par une expression linéaire en fonction de l'addition de chaux. On peut en conclure que ces changements du P.R.S. de la solution sont dûs à la formation de composés qui seraient optiquement inactifs ou à P.R.S. plus faible que celui du saccharose. Cette conception s'accorde avec la thèse du saccharose acide polyvalent dont les groupements acides entreraient en réaction successivement selon les quantités de bases en présence.

b) Solution de glucose N/10.

Nous avons effectué ces expériences de la même façon que précédemment et nous avons obtenu:

Chaux	0	0,05	0,75	1	2,75 gr. ‰	
[λ] 589	52°,7	52°,5	49°,1	48°	39°,8	
578	55°	54°,8	51°,2	50°	41°,5	[α]
546	62°	61°,7	57°,8	56°,4	46°,6	

La fig. XVIII représente graphiquement ces chiffres.

Pour avoir les trois courbes sur la même feuille, nous avons décalé l'origine de la longueur d'onde verte. Nous voyons que la variation du P.R.S. est une fonction linéaire de la quantité de chaux. Les mêmes conclusions peuvent en être déduites ainsi que plus haut en ce qui concerne le caractère acide du glucose.

Au début de nos expériences nous obtenions une légère courbure convexe et cela provenait de l'abaissement du P.R.S. de nos solutions avec le temps. Ce P.R.S. change déjà d'une manière appréciable au bout d'un quart d'heure, c'est pourquoi il faut opérer très vite surtout pour filtrer la solution sursaturée de CaO.

Voici résumées dans ce graphique fig. XIX les variations du PRS d'une solution de gluconate de calcium en fonction du temps.

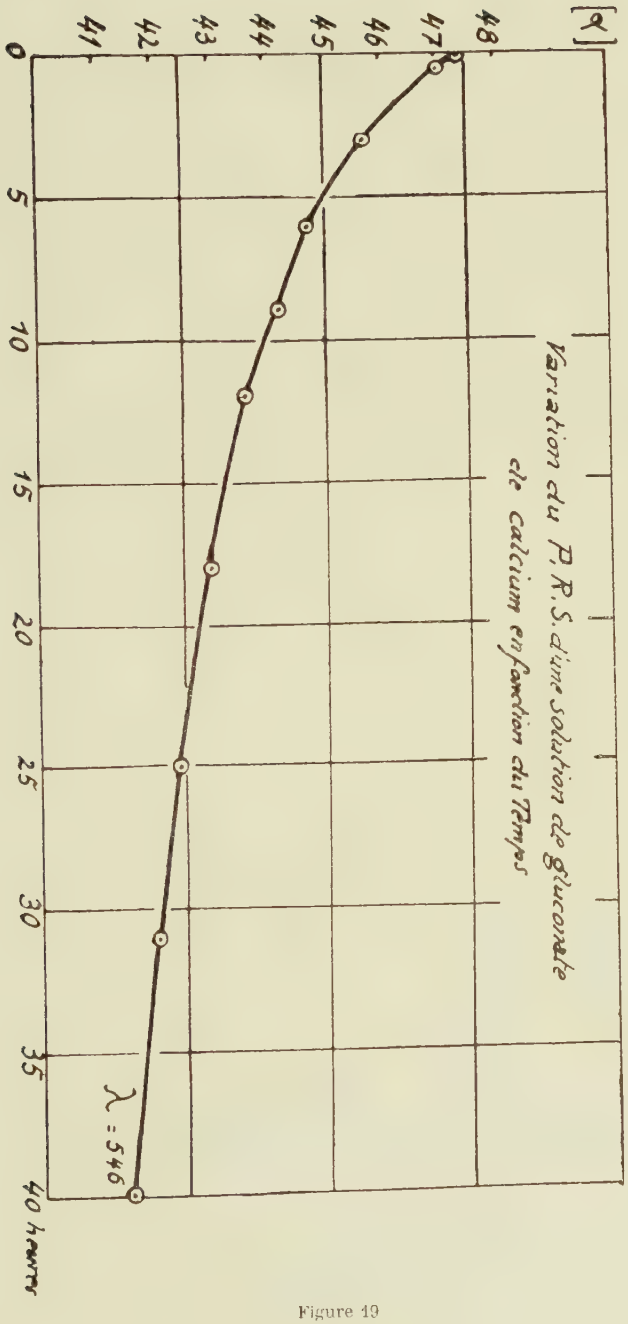

[α]
48
47
46
45
44
43
42
41
0
5
10
15
20
25
30
35
40 heures
Variation du P.R.S. d'une solution de glucoside de calcium en fonction du Temps
λ = 546

Figure 19

2° *Etude qualitative.*

Le diagramme de Darmois va nous permettre de reconnaître le nombre des constituants de nos solutions. Pour cela, il faut faire des mesures du PRS correspondant à diverses radiations, puis utiliser deux à deux les valeurs des PRS (pour des radiations quelconques) pour tracer les droites qui correspondent à des solutions de concentrations variables. Si on obtient des droites concourantes en un même point la solution contient seulement deux constituants. Voici les PRS que nous avons utilisés:

1° Solution de saccharose N/100:

[λ] 589	65,6	65,2	64,4		[a]
546	76	74,5	71,6		

Nous avons utilisé les PRS compris dans la partie restiligne de la courbe.

2° Solution de glucose N/10:

[λ] 589	52,7	49,1	48	40	[a
546	62	57,8	56,4	46,8	

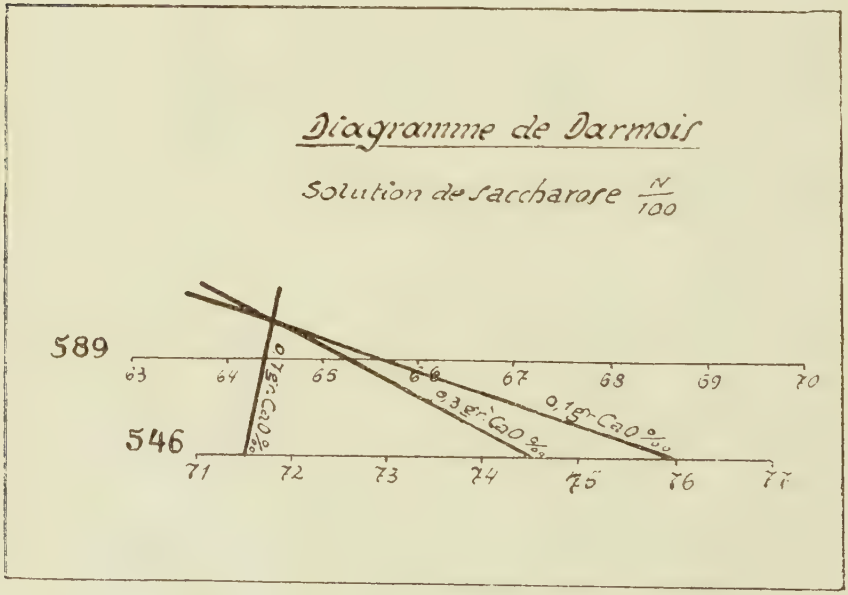


Figure 20

Ces résultats sont représentés par les fig. XX et XXI.

Pour le glucose comme pour le saccharose nous avons des droites concourantes, donc nous sommes dans les deux cas en présence de deux corps optiquement actifs seulement. Il s'est donc formé un sucrate de chaux, le deuxième corps actif polarimétriquement étant le sucre en excès (étant donné que nous employons de faibles quantités de chaux). Nous admettrons que ce sucrate de chaux est un saccharate monocalcique pour le premier cas envisagé et un gluconate monocalcique dans la deuxième expérience, car nous avons opéré à la température ordinaire et avec des solutions contenant une quantité limitée de chaux. L'étude du PRS en fonction du PH de nos solutions va nous confirmer dans cette conclusion que nous n'avons que deux constituants en présence. Nous avons effectué des mesures précises de $[\alpha]_D$ en fonction du PH et voici les résultats obtenus:

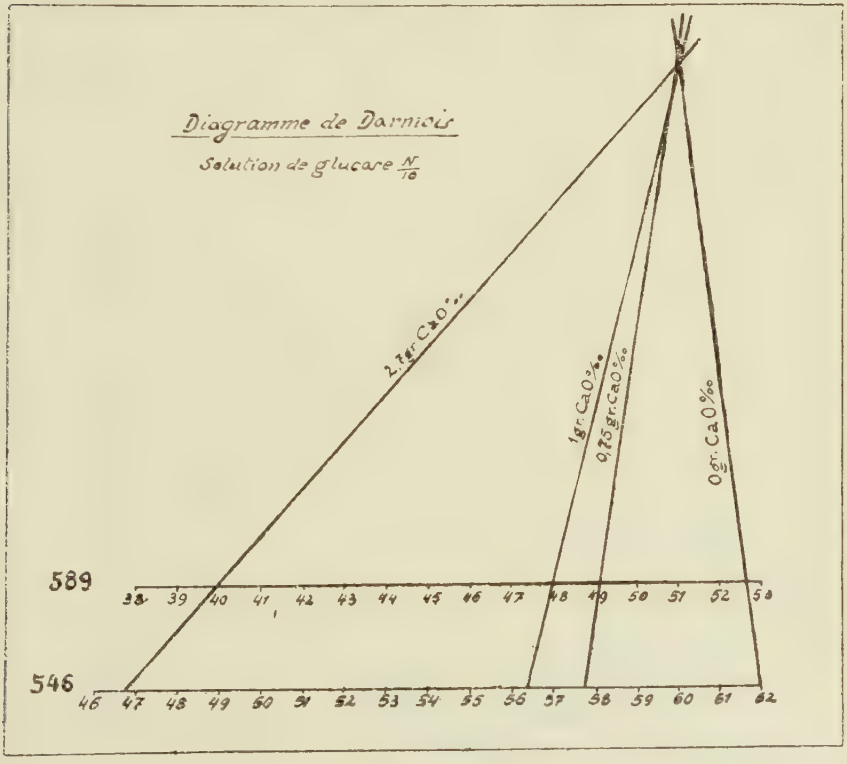


Figure 21

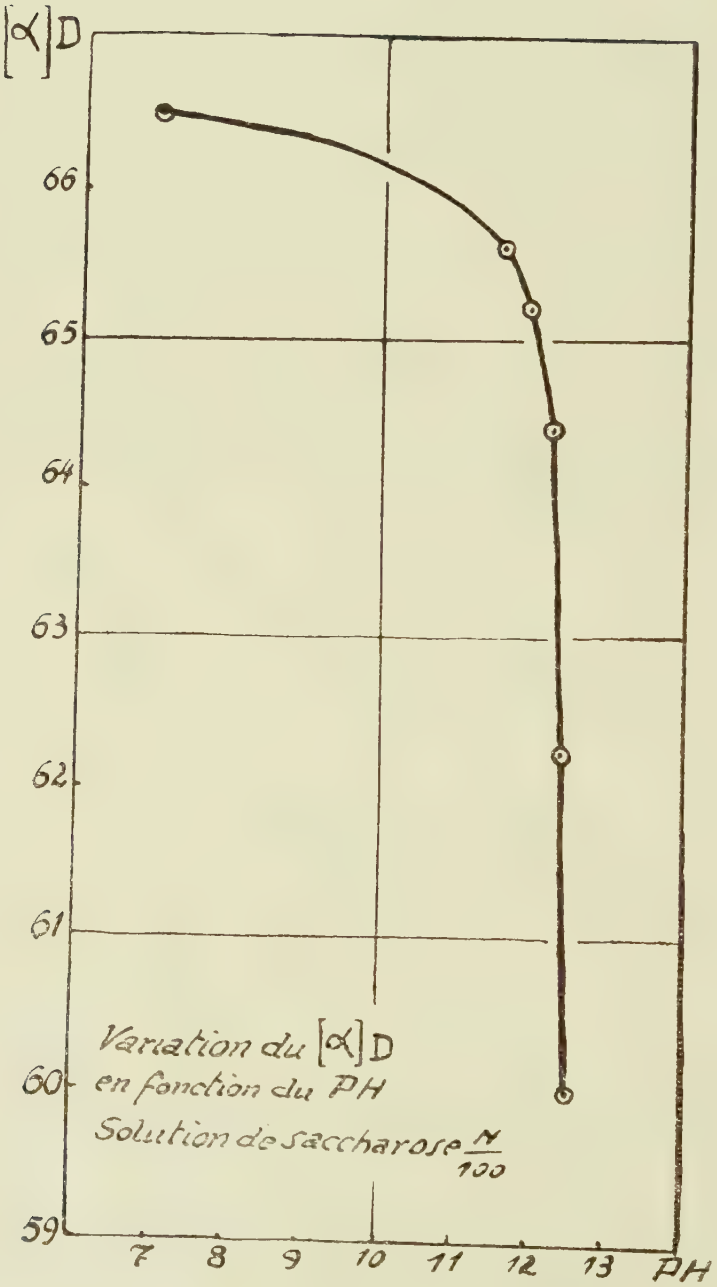

[α]D
66
65
64
63
62
61
60
59
Variation du [α]D
en fonction du PH
Solution de saccharose N/100
7
8
9
10
11
12
13
PH

Figure 22

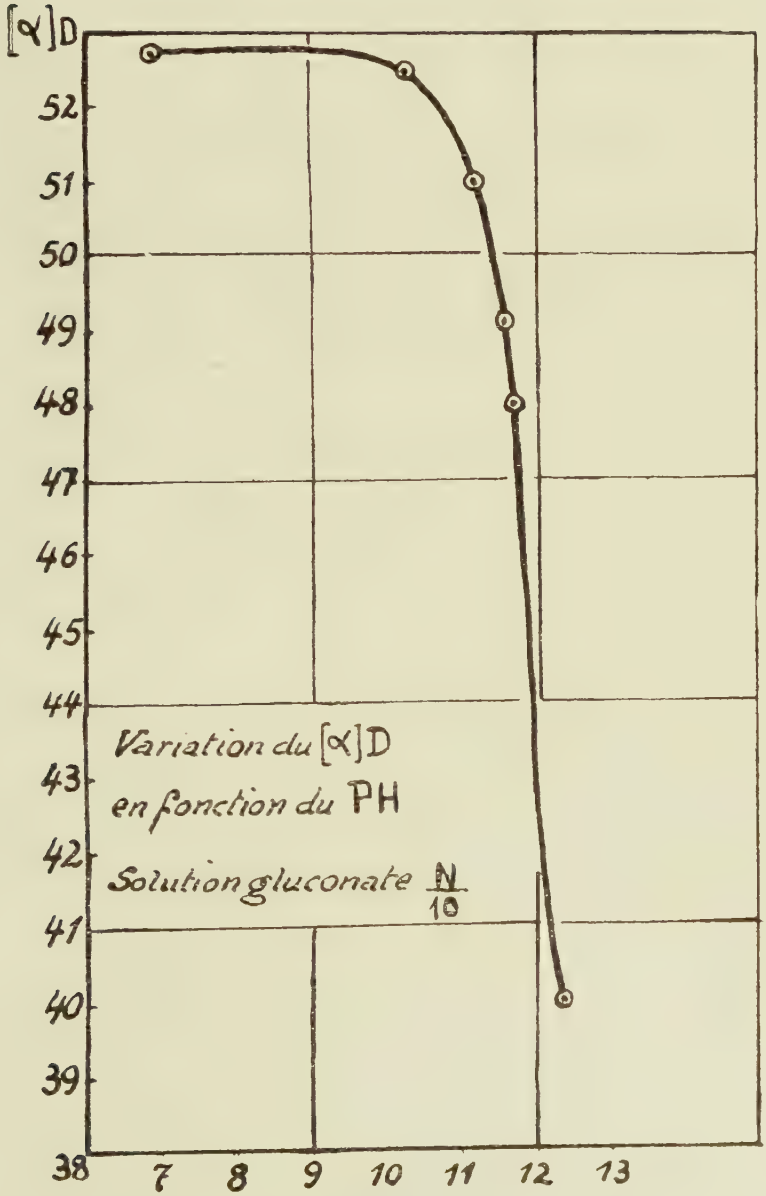

[α]D
52
51
50
49
48
47
46
45
44
43
42
41
40
39
38
7
8
9
10
11
12
13
Variation du [α]D
en fonction du PH
Solution gluconate N/10

Figure 23

1° solution de saccharose N/100.

$[\alpha]_D$	66°,5	65°,6	65°,2	64°,4	62°	60°
PH	7	11,6	11,9	12,25	12,4	12,5

2° Solution de glucose N/10.

$[\alpha]_D$	52,7	52,5	51	49,1	48	40
PH	6,9	10,3	11,2	11,6	11,7	12,4

Ces résultats sont enregistrés sur les graphiques XXII et XXIII. La lecture de ces graphiques nous montre que le PRS ne varie que très peu jusqu'aux environs de PH = 11, à ce moment, une grande variation du PRS s'accompagne d'une très petite variation de PH. En interprétant ce phénomène autrement, on peut dire que si l'on ajoute beaucoup de chaux le PH tend vers une limite et corrélativement le PRS diminue rapidement.

M. Henny (59) a étudié le saccharose en solution 2 N. Si nous reprenons les mêmes calculs avec notre solution nous arrivons aux mêmes résultats à savoir que la variation de $[\alpha]_D$ en fonction de la basicité de la solution est de nature d'une réaction du premier ordre entre deux constituants seulement: le sucre (glucose ou saccharose) et un sucrate (saccharate ou gluconate de calcium).

VI. — ETUDE ANALYTIQUE DES COURBES.

Calcul de T et de K.

Analysons les courbes de VII à XIV incluses: elles présentent le même aspect que les solutions tamponnées dans le cas du glucose, du lactose et du maltose. Dans ces solutions, au delà de 1,5 g. de CaO par litre, l'addition d'une quantité importante de CaO produit une variation insignifiante de PH.

Pour les autres sucres, nous avons également des courbes semblables à celles données par les solutions tampons, mais à partir d'autres pourcentages en CaO. Las variations du PH y sont toutefois un peu plus importantes (vis-à-vis de la quantité de chaux ajoutée) que pour les trois sucres précédents.

La pente de la courbe dans la région où l'on peut l'assimiler à une droite est l'inverse d'un coefficient caractéristique de la solution dit coefficient tampon.

Appelons Δm la quantité de chaux surajoutée dans la solution; il s'en suit une variation Δ PH du PH. Par définition le coefficient tampon est le rapport:

$$T = \frac{\Delta m}{\Delta PH}$$

Ce coefficient tampon est lié à la courbe de dissociation K du sucre envisagé, à la concentration c et à la concentration en ions hydrogène (H) par la formule:

$$T = \frac{2{,}3\ K\ (H)\ C}{|K + (H)|^2} \quad (1)$$

Prenons le cas de notre solution de succharose N/100, nous avons:

1° calcul du coefficient tampon *T*.

$$T = \frac{(\Delta \text{ base})}{\Delta PH} \quad (2)$$

Une variation Δ (PH) correspond à une certaine variation Δ (base) qui n'est valable que pour une certaine région de la courbe: quand elle tend vers une limite. Pour notre solution, le PH passe de 12.2 à 12,5, nous avons donc Δ PH = 0,3; quand la quantité de chaux passe de 0,5 à 1.2, c'est-à-dire quand nous avons Δ (CaO) = 0,7. Nous devons exprimer CaO en équivalents gr. ‰, c'est-à-dire multiplier 0,7 par 1/29, car

$Ca(OH)^2 = 58$ et $\frac{Ca(OH)^2}{2} = 29$. Nous avons donc

$$0.7/29 = 0{,}024 = 2{,}4\ 10^{-2}.$$

$$T = \frac{2{,}4.10^{-2}}{0{,}3} = 8.10^{-2}$$

Cette valeur de *T* doit s'accorder à celle donnée par la formule (1). Pour cela, on donne à *K* une valeur approchée et

qui paraît raisonnable. On introduit cette valeur dans la formule (1) et on en déduit la valeur de T. Cette valeur peut avoir un ordre de grandeur très différent du coefficient tampon donné par la formule (2). On modifie alors K pour obtenir tout d'abord le même ordre de grandeur, puis une valeur aussi approchée que possible de la valeur expérimentale de T. On ne peut pas éliminer T entre les équations (1) et (2), car dans la majorité des cas on obtient une expression du second degré dont les racines sont imaginaires (discriminant négatif). Ceci tient essentiellement à ce que le coefficient tampon T que nous déduisons de la courbe expérimentale ne correspond pas encore à l'état limite de l'équilibre réversible sucre base et que pour des raisons de concentration la valeur de T ainsi obtenue dans la formule (2) ne satisfait pas rigoureusement aux conditions d'équilibre exigées par la formule (1).

Dans l'expérience qui nous occupe, la solution de saccharose N/100 a une concentration molaire $c = 10^{-2}$.

Le PH moyen des mesures précédentes est:

$$\frac{12{,}2 + 12{,}5}{2} \quad 12{,}4.$$

Si le PH est de 12,4, la concentration en ions (H) est

$$(H) = 4.10^{-13}.$$

En effet, PH = 12,4 et par définition $\log. (H) = -12{,}4 = +0{,}6 - 13$ donc $(H) = 4.10^{-13}$.

2° *Calcul de K.*

Nous avons essayé $K = 1{,}1.10^{-13}$ valeur donnée par les auteurs. Nous avons:

$$T = \frac{2{,}3 \times 1{,}1.\ 10^{-13} \times 4.\ 10^{-13}}{(1{,}1.\ 10^{-13} + 4.\ 10^{-13})^{2}} = 0{,}37.\ 10^{-2}$$

Nous avons donc un résultat du même ordre de grandeur, mais un peu plus petit par rapport à T expérimental: 8.10^{-2}. Il faut donc effectuer un nouveau calcul de T, avec pour K des valeurs plus grandes, par exemple 1,2 ou $1{,}4.10^{-13}$ et choisir la valeur qui s'approche le plus de T expérimental.

Nous ne répéterons pas ces mêmes calculs pour tous les sucres, nous donnerons simplement les résultats que nous avons trouvés pour la constance de dissociation:

Saccharose	$K = 1{,}4.\ 10^{-13}$
Glucose	$K = 4{,}5.\ 10^{-13}$
Mannite	$K = 4.\ 10^{-13}$
Lactose	$K = 1.\ 10^{-12}$
Lévulose	$K = 9{,}2.\ 10^{-13}$
Maltose	$K = 7.\ 10^{-13}$
Galactose	$K = 1.\ 10^{-12}$
Mannose	$K = 9{,}5.\ 10^{-13}$
Erythrite	$K = 9.\ 10^{-13}$
Amidon soluble	$K = 2.\ 10^{-13}$

Nous pouvons classer les sucres étudiés en quatre catégories:

1° *Glycols:* érythrite (ou érythrol) en C^4 de constante $K=9.10^{-13}$ et mannite (ou mannitol) en C^6, de constante $K=4.10^{-13}$. Ces constantes sont de l'ordre de grandeur de celles qui ont été déjà déterminées: beaucoup plus grandes que celle de la glycérine: $K=7.10^{-15}$.

2° *Glucoses:* glucose (formé de glucopyranose α, 34% et de glucopyranose β, 66%) de constante K la plus petite: $4{,}5.10^{-13}$; galactose (formé surtout de β), lévulose (formé de ?), mannose (surtout de forme pyranose) de constante d'environ $9{,}5.10^{-13}$. La présence de deux formes nettement différentes dans le glucose est à rapprocher de la petitesse relative de la constante K.

3° *Diholosides:* lactose (galactopyranose β et glucopyranose β) maltose (glucopyranose α et glucopyranose β) de constantes voisines 10 et 7; saccharose (glucofuranose α et fructofuranose β) de constante K plus faible 1.10^{-13}. La présence de deux formes furanose dans le saccharose est à rapprocher de la petitesse relative de la constante K.

4° *Polyholosides:* amidon soluble, remarquable par la faible valeur de K: 2.10^{-13}.

Sans attacher à cette conclusion un sens trop absolu, nous pourrions dire que la constante de dissociation des sucres en C^6 et C^{12} est de l'ordre de 10^{-12} (10.10^{-13}) et la présence des formes instables (glucose α, formes furaniques du saccharose) et les polymérisations, abaissent cette constante vers 10^{-13}: elle est donc, en gros, 10 fois plus petite que la précédente.

VII. — CONCLUSIONS.

Les sucres s'associent aux bases. Nous avons étudié des sucrates de chaux.

La réversibilité des combinaisons calciques des sucres ayant été démontrée par nous, nous en déduisons que les lois de l'équilibre des ions dans la dissociation sont applicables et nous en avons profité pour calculer les constantes de dissociation des sucres par la méthode des coefficients tampons.

Nous avons vu que la présence du sucre augmente la solubilité de la chaux et la solution présente un PH nettement inférieur à l'eau de chaux pure. Nous expliquons ce fait en disant que la chaux se maintient dissociée en partie dans les solutions très concentrées en chaux parce qu'il se forme un sucrate de chaux en partie dissocié, qui provoque d'une part une alcalinité réduite de la solution et d'autre part des ions (sucres) dont on peut déterminer le coefficient de dissociation K. Puisque le coefficient K du sucre est identique à celui du constituant inconnu dissocié, nous devons en conclure que le sucrate de chaux monocalcique est dissocié ainsi qu'il suit:

$$\text{Sucre} - \text{Ca} - \text{OH} = \text{Sucre}^{-} + \text{Ca}^{++} + \text{OH}^{-}$$

réaction dans laquelle le sucre se comporte comme un acide monobasique.

Nous nous sommes basés sur la formation des sucrates calciques se dissociant en ions «sucronium» à partir de la forme Sucre CaOH et non de la forme: Sucre CaO.

Les résultats trouvés pour les constantes s'accordent bien avec ceux antérieurement fournis par les auteurs, pour le

saccharose, le glucose et le lactose. Nous avons complété cette étude par la mesure des constantes de dissociation de la mannite, du lévulose, du maltose, du galactose, du mannose, de l'erythrite et de l'amidon soluble, qui à notre connaissance n'ont encore jamais été mesurées.

Vu:
Strasbourg, le 6 décembre 1937
Le Président du Jury:
Ch. LAPP

Vu et approuvé:
Strasbourg, le 6 décembre 1937
Le Doyen
de la Faculté de Pharmacie
A. SARTORY

Vu et permis d'imprimer:
Strasbourg, le 9 décembre 1937
Le Recteur de l'Académie
Président du Conseil de l'Université,
J. DRESCH

BIBLIOGRAPHIE.

(1) F. VLES. — Précis de Chimie Physique, p. 73.

(2) L. HENNY. — Contribution à l'étude du système ternaire saccharose chaux eau; Thèse Strasbourg (1936).

(3) L. MICHAELIS. — «Die Wasserstoffionen Konzentration», p. 27.

(4) KOLTHOFF. — Biochemische Zeitschrift 162, 1925, p. 289.

(5) E. CHERBULIEZ. — Journal de Chimie Physique, Année 22-23, p. 464.

(6) PINKHOFF. — Strychnine et Quinine. Thèse Amsterdam.

(7) DUBOUX et FROMMET. — Journal de Chimie Physique. Année 27, p. 245.

(8) MICHAELIS. — «Die Wasserstoffionen Konzentration», p. 47.

(9) P. WALDEN. — Berichte der chemischen Gesellschaft; 1901, t. 34, p. 4193.

(10) E. CATTELAIN et G. GOUCHET. — Bulletin de la Société Chimique de France, p. 501.

(11) MICHAELIS. — «Die Wasserstoffionen Konzentration», p. 28.

(12) JAULMES. — Journal de Chimie Physique. Année 33, p. 556.

(13) E. O. VON LIPPMANN. — Chimie der Zuckerarten.

(14) BERTHOLET et JUNGFLEISCH. — Chimie Générale, t. I, p. 597.

(15) DUBRUNFAUT. — C. R. 23, p. 42.

(16) HESSE. — Liebigs Annalen der Chemie 277, p. 302.

(17) WINTER Z. — (Zeitschrift des Vereins für die Rübenzuckerindustrie des Deutschen Reiches) 37, p. 796.

(18) BECKE. — Zeitschrift für Cristallographie.

(19) BRESINA. — Journal für praktische Chemie II, 21, p. 248.

(20) SKRAUP. — Monatshefte für Chemie 10, p. 405.

(21) BIOT. — Comptes rendus 23, 909.

(22) LIPPMANN. — Berichte 12, 748.

(23) TOLLENS. — Z. 35, 483.

(24) N. WATTIEZ, F. STERNON. — Eléments de Chimie végétale, p. 272-274.

(25) MAQUENNE. — Les sucres, p. 480.

(26) BIOT. — Mémoires de l'Académie 15, 838.

(27) WYROLOFF. — C. R. 115, 832.

(28) PASTEUR. — C. R. 32, 347.

(29) HAMMERSMIDT. — Z. 40, 954.

(30) NELSON et BEEGLE. Annalen der Chem., Sol. t. 41, p. 45; 4.19.

(31) Robert BEHREND. — Liebigs Ann. Ch., t. 338, p. 105-107; 1900.

(32) TOLLENS. — Z. 27. 874.

(33) E. RIMBAELS et O. WEBER. — Zeit. Physik. Ch., t. 51, p. 473 à 496; 114, 1905.

(34) T. M. LOWRY et I. J. FAULKNER. — Chem. Soc, t. 127, p. 2883 à 2887; 12. 1925.

(35) R. KUHN et P. JACOB. — Zeit. physik. Ch., t. 103, p. 389-431; 1924.

(36) BRÖNSTEDT. — Zeit. Physik. Chem., t. 102, p. 169.

(37) HUDSON. — Zeit. Physik. Ch., t. 50, p. 273-290. 20. 12. 1904.

(38) SCHMÖGER. — l. c.

(39) TANRET. — Bull. (3) 15, 349.

(40) FISCHER et HIRSCHBERGER. — Berichte der Deutschen Chem. Gesellschaft; 22, 3218.

(41) BERTHELOT et JUNGFLEISCH. — Chimie organique, t. I, p. 614.

(42) GUMAR HEIKEL. — Lieb. Ann. Ch. t. 338, p. 71-104; 30. 12. 1904.

(43) HENNY. — Thèse Strasbourg (37), p. 9-18.

(44) E. PELIGOT. — Journal de Pharmacie et de Chimie, p. 113, Année I.

(45) E. SOUBEYRAN. — Journal de Pharmacie et de Chimie.

(46) PELIGOT. — Liebigs Annalen der Chemie 20, p. 73.

(47) DUBRUNFAUT. — Annales de Chimie et de Physique, III. 21. 169.

(48) KILIANI. — (D. Ch. G., t. 41, p. 158-167; 8. 2. 1908.)

(49) M. H. POWER et F. W. UPSON. — Bulletin de la Société Chimique de France, t. 40, p. 457.

(50) JENSSEN. — Salsbery Laboratories Inc. James A. AUSTIN KANSAS CITY, U.S.A., p. 2007786 du 20. 11. 1933.

(51) POWELL. — Chem. Soc., t. 107, p. 1335-1346, 9. 1915.

(52) L. KOND. — Biochem. Zeitschrift, t. 63, p. 1-57; 5. 1915.

(53) TSCHITSCHIBABINE. — Traité de Chimie organique, 1931.

(54) EULER. — Berichte der Chemischen Gesellschaft, p. 334.

(55) J. MONTHEATH, GUTHRIE. — Chem. Soc., t. 89, p. 76-93; 1. 1906.

(56) HENNY. — Thèse Strasbourg (1937), p. 42-55.

(57) J. JULIEN. — Contribution à l'étude du pouvoir rotatoire de quelques alcaloïdes en fonction du PH. Thèse Strasbourg (1937), p. 37-41.

(58) A. LEVY. — Contribution à l'étude du pouvoir rotatoire spécifique de la cocaïne et des dérivés de son noyau en fonction du PH. Thèse Strasbourg (1937), p. 26-29.

(59) HENNY. — Thèse Strasbourg (1937), p. 68-76.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION 13

1re *Partie:* GENERALITES SUR LES CONSTANTES DE DISSOCIATION 15

2e *Partie:* ETUDE GENERALE DES SUCRES 29

I. Etude physique des sucres 29

II. Etude chimique des sucres 45

3e *Partie:* ETUDE EXPERIMENTALE 53

I. Dosage des sucres 53

II. Dosage de la chaux 53

III. Reversibilité des sucrates de calcium 60

IV. Etude du PH des solutions sucrées en présence de chaux 67

V. Etude du pouvoir rotatoire spécifique du saccharose et du glucose en présence de chaux 75

VI. Etude analytique des courbes 84

VII. Conclusions 89

BIBLIOGRAPHIE 91